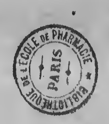
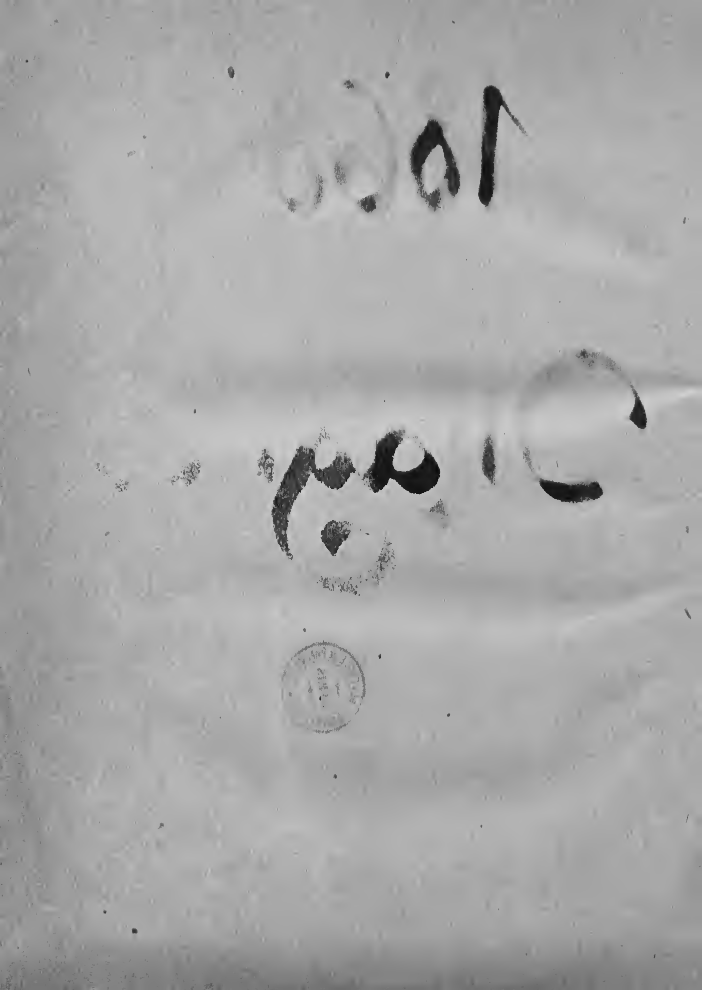
1868

Magnes





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DISSERTATION

SUR LA

RACINE DE GENTIANE

ET LES

COMPOSÉS CYANIQUES

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

le mardi 10 *mars* 1868,

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe,

Par Louis MAGNES

Né à Toulouse (Haute-Garonne),

ÉLÈVE DE PREMIÈRE CLASSE



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
A. Milne-Edwards, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU, CHEVALLIER	Pharmacie.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
N	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Regnault.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MA MÈRE

A MON PÈRE

Témoignage de reconnaissance et de vive affection.

A MON PREMIER MAÎTRE

M. FILHOL

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE TOULOUSE.

ET

A M. LECANU

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

Hommage d'un cœur plein de gratitude et de respectueux dévouement.

NOTE DES PRÉPARATIONS

GENTIANE.	COMPOSÉS DE CYANOGÈNE.
I. Extrait.	I. Acide prussique médicinal.
II. Sirop.	II. Cyanure de potassium.
III. Teinture.	III. Cyanure ferroso-ferrique.
IV. Élixir de Peyrilhe.	IV. Cyanure de zinc.
V. Vin.	V. Cyanure de mercure.

AVANT-PROPOS



Le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'École supérieure de pharmacie pour l'obtention du grade de pharmacien de première classe, est une simple dissertation, le temps m'ayant complétement fait défaut pour approfondir d'une façon vraiment sérieuse les deux sujets que le sort m'a dévolus.

Tous les faits que je vais exposer ont donc été empruntés aux auteurs, sauf quelques détails relatifs à la richesse en sucre de la gentiane, et qui me sont personnels.

DE LA RACINE DE GENTIANE.

1° CARACTÈRES EXTÉRIEURS ET PROPRIÉTÉS.

La gentiane (*Gentiana Lutea*, L.), gentiane jaune, grande gentiane, appartient à la Pentandrie Digynie de Linné, aux Dicotylédones monopétales hypogynes de Jussieu, aux Vasculaires exogènes corolliflores de de Candolle. La famille des gentianées, à laquelle elle a donné son nom, rentre dans la classe des Asclépiadinées de M. Brongniart, où elle a pour voisines les Apocynées, les Asclépiadées et les Loganiacées.

Selon Pline et Dioscoride, le nom de cette plante dérive de celui de Gentis où Gentius, roi d'Illyrie, lequel paraît avoir le premier préconisé sa racine contre certaines maladies épidémiques.

M. Guibourt en donne la description suivante :

« Plante haute de 1 mètre, garnie de feuilles opposées, sessiles, connée à leur base, ovales, larges, lisses, plissées sur leur longueur, comme celle de l'Ellébore blanc. Les fleurs sont jaunes, nombreuses, disposées par faisceaux opposés dans l'aisselle des feuilles supérieures et comme verticillées. La corolle en est profondément découpée et étalée en roue. La racine, vivace, peut être grosse comme le poignet (celle que l'on trouve habituellement dans le commerce est grosse comme le pouce), très-longue et ramifiée. Elle est très-rugueuse à l'extérieur, d'une texture spongieuse, jaune, d'une odeur forte et tenace, d'une saveur trèsamère. »

La plante croît dans les Vosges, les Alpes, le Tyrol, les Pyrénées, et j'ai moi-même rencontré dans cette dernière chaîne, notamment près de Baréges, de vastes étendues de terrain, qui en étaient littéralement couvertes. Ses belles fleurs jaunes régnaient en souveraines dans ces régions, excluant presque toute autre plante de leur domaine.

Depuis une époque très-reculée, les montagnards des Alpes et du Tyrol retirent de l'alcool de cette plante, ou mieux un liquide alcoolique constituant une assez mauvaise eau-de-vie. Pour cela ils l'incisent, la disposent dans des cuviers pleins d'eau, placés eux-mêmes dans des endroits chauds; la fermentation s'établit; quand elle est achevée, ils soumettent le liquide à la distillation.

Les anciens chirurgiens se servaient de la racine de gentiane pour les mêmes usages auxquels on emploie aujourd'hui les éponges à la ficelle. La gentiane, se gonflant beaucoup, tenait écartées les lèvres de la plaie entre lesquelles on l'introduisait.

Tout le monde sait que la racine de gentiane est un de nos amers indigènes les plus précieux.

« Corticee peruviano, nundum invento, sola gentiana febres quartanæ expugnabantur » (Boerhaave). On a donné le nom de fébrifuge français à un mélange à parties égales de gentiane, de camomille et d'écorce de chêne. Malgré l'assertion de Boerhaave, énoncée ci-dessus, il ne conviendrait pas de regarder la gentiane comme un véritable succédané du quinquina. Celui-ci est toujours plus ou moins astringent, tandis que la gentiane ne l'est pas du tout.

2° ANALYSE.

Cette racine offre surtout trois substances importantes à des points de vue divers :

1° Le principe qui lui communique son amertume bien connue; 2° un corps poisseux, collant, ayant une certaine analogie extérieure avec la glu; 3° une portion notable de sucre.

Pour les deux premiers corps, je me bornerai à résumer les travaux des principaux auteurs qui ont écrit sur la matière, et parmi eux je peux citer tout de suite M. Claude Leconte, l'un de mes aînés les plus distingués dans cette école. Faute de temps, je n'ai pu ni répéter leurs expériences, ni en instituer moi-même

de nouvelles. Quant au troisième des principes déjà cités, m'étant livré par hasard, durant les dernières vacances, et sous la direction de mon père, pharmacien à Toulouse, à quelques essais ayant pour objet le sucre contenu dans la gentiane, je me permettrai d'énoncer les résultats auxquels je suis arrivé.

Dès 1814, M. Planche mentionna un principe volatil, existant dans l'eau distillée de gentiane et capable de faire éprouver des nausées et une sorte d'ivresse.

Mais la première analyse sérieuse de la gentiane date de 1819. Elle est due à M. Henry. L'auteur, traitant d'abord la racine par l'éther, et évaporant ensuite la dissolution éthérée, obtint une matière huileuse, odorante et amère, unie à une autre matière glutineuse, peu amère, comparable à de la glu. Reprenant par l'alcool ce résidu, il n'entraîna que le premier des deux principes précédents, seul pourvu d'amertume et d'odeur. Ce principe lui-même lui parut double, et grâce à sa solubilité dans l'alcool et à son insolubilité dans l'eau, il le considéra comme une matière de nature résineuse, inodore par elle-même, unie à un peu d'huile aromatique.

Mais pourtant sa quantité, au dire de l'auteur, est trop minime pour qu'on lui attribue les propriétés de la gentiane. M. Henry pense que celles-ci sont plutôt dues à une matière extractive très-amère, abondante dans la racine en question, et obtenue en traitant d'abord par l'alcool cette dernière, puis par l'eau, le résidu de la distillation des teintures alcooliques, enfin, évaporant en consistance extractive la solution aqueuse.

« C'est certainement cette dernière substance, dit M. Henry, qui fait la base de l'extrait et de la teinture de gentiane. Desséchée à l'étuve sur des assiettes, elle s'est détachée en écailles très-transparentes, d'une belle couleur rougeâtre, d'une amertume excessive, et attirant l'humidité de l'air. »

La racine, successivement épuisée par l'éther et l'alcool, traitée par l'eau, donna une matière mucoso-gommeuse, insipide.

Chose singulière, M. Henry avoue que tous ses efforts pour trouver le sucre, ou pour l'isoler, ont été inutiles. Il se demande même si c'est au sucre, ou à la matière gommeuse, ou aux deux substances réunies qu'il faut attribuer la propriété de donner de l'alcool.

La matière obtenue en premier lieu, celle qui n'est soluble que dans l'éther, excite au plus haut point sa curiosité. Il la traite, il l'essaye de mille manières différentes, institue sur elle plusieurs expériences soit isolées, soit comparatives avec la glu; car l'analogie de cette dernière avec le corps qu'il étudie l'a frappé tout d'abord. Un instant, il est tenté de l'assimiler au caoutchouc. Mais il en est dissuadé, d'une part par sa propre analyse qui ne lui révèle pas d'azote dans la matière en expérience, rapprochée de cette erreur de son époque, que le caoutchouc doit fournir de l'ammoniaque par la distillation à feu nu, d'autre part par la nature réellement complexe de la substance glutineuse dont il s'agit, complexité qu'il devine sans la connaître, et qu'il annonce en effet comme la cause de l'obscurité des réactions. Ainsi que nous le verrons plus bas, il était réservé à M. Cl. Leconte d'élucider complétement cette partie de la question, et son analyse de la prétendue glu de gentiane est une des parties les plus saillantes de son travail.

A peu près à la même époque, deux élèves en pharmacie de Genève, MM. Guillemin et Fæcquemin, envoyèrent un mémoire sur le même sujet au Journal de pharmacie. Ils signalent l'existence dans la gentiane d'une matière grasse, molle, analogue à de la cire, et d'une substance résineuse, d'une amertume insupportable, qu'ils regardent comme le principe actif, mélangé de matières dont ils n'ont pu le débarrasser. De plus que M. Henry, ils ont retiré du sucre de la gentiane, mais ils n'en précisent point l'espèce ; en second lieu, ils annoncent la présence des produits inorganiques suivants : silice, alumine, magnésie et fer.

En 1821, l'analyse de la gentiane fut reprise par M. Henry en collaboration avec M. Caventou.

Dans l'exposé de ces recherches beaucoup plus complètes que celles qui les avaient précédées, les auteurs disent avoir obtenu le principe amer actif de la gentiane. Ce principe est de couleur jaune, et reçoit le nom de gentianin.

Ils identifient à la glu la matière poisseuse déjà signalée ; dans son premier travail, M. Henry la distinguait de la véritable glu du houx et du gui, par sa propriété de donner à la distillation une belle vapeur jaune. Mais cette vapeur jaune, dit le mémoire de 1821, était due à un corps indépendant de la matière gluante de la gentiane.

Ils spécifient la nature incristallisable du sucre de gentiane. Ils signalent enfin, comme accessoires, une sublance acide, un principe odorant, une matière grasse fixe, de la gomme, du ligneux.

Voici le procédé de MM. Henry et Caventou pour obtenir le gentianin. Ils traitent d'abord la gentiane par l'éther. Évaporée, la teinture éthérée laisse une masse poisseuse, de consistance molle, d'une odeur et saveur de gentiane très-prononcées ; on traite cette masse par de l'alcool froid, à 40°, et on renouvelle ce liquide jusqu'à ce qu'il cesse de prendre une couleur citrine faible. Le résidu, d'un blanc légèrement verdâtre, constitue la glu déjà mentionnée. Quant aux liqueurs alcooliques, réunies et évaporées à une douce chaleur, elles laissent apparaître une matière cristalline jaune, qui sur la fin de l'opération se prend en masse. Cette masse est d'une amertume très-forte. Reprise par de l'alcool faible, elle se redissout en partie, à l'exception d'une certaine quantité de matière huileuse, fixe, inodore, insipide, d'une couleur verdâtre.

L'alcool faible a dissous la matière jaune amère, plus une substance acide, et la matière odorante de la gentiane. En faisant évaporer cette liqueur à siccité, délayant la matière dans l'eau, ajoutant un peu de magnésie calcinée et lavée, faisant bouillir et éva-

porer de nouveau à siccité au bain-marie, on chasse la plus grande partie de la matière odorante de la gentiane; l'acidité disparaît par la magnésie et le principe amer jaune, reste en partie combiné avec la magnésie, à laquelle il a communiqué une belle couleur jaune. Alors, en faisant bouillir cette magnésie avec de l'éther, on enlève la majeure partie du principe amer jaune que l'on obtient pur et isolé par l'évaporation de l'éther. C'est à cette matière que la gentiane doit son amertume. Pour séparer la plus grande partie du principe amer qui reste fixée dans la magnésie, et que l'éther ne peut enlever, on la traite par l'acide oxalique ou phosphorique en quantité insuffisante pour obtenir de l'acidité. Ces acides s'emparent de la magnésie et mettent à nu le principe amer, que l'on reprend par le moyen déjà indiqué.

Le principe obtenu par le procédé que je viens de rapporter, est d'une belle couleur jaune, sans odeur, et d'une amertume aromatique de gentiane très-forte. Il se dissout très-facilement dans l'alcool et l'éther et se sépare par évaporation spontanée, sous forme de petites aiguilles cristallines jaunes. L'eau froide a beaucoup moins d'action sur lui; cependant elle devient très-amère. L'eau bouillante en dissout davantage, et le laisse en partie se précipiter par le refroidissement. Il paraît neutre. Exposé à la chaleur, il se décompose en partie et se sublime en partie sous forme de petites aiguilles jaunes cristallines. Les alcalis étendus foncent beaucoup sa couleur et le dissolvent un peu plus que l'eau elle-même. Les acides affaiblissent sa couleur jaune d'une manière très-marquée, et le dissolvent en quantité très-notable.

De tous ces caractères MM. Henry et Caventou concluent que ce principe doit être classé parmi les principes immédiats des végétaux. « On peut, disent-ils, le considérer comme une matière colorante jaune, amère, cristalline, qui jouit de propriétés électro-négatives vis-à-vis des bases, telles que la magnésie par exemple, avec laquelle elle paraît entrer en combinaison, et perdre une par-

tie de son amertume, que l'on peut exalter ensuite singulièrement, lorsqu'on sursature cette combinaison par un acide. »

Pour achever de citer ce que le mémoire de MM. Henry et Caventou présente de plus remarquable, il ne me reste plus qu'à rappeler le passage relatif au sucre. Les auteurs mentionnent la difficulté qu'ils éprouvent à isoler le sucre, difficulté à laquelle ils ne s'attendaient pas. Ils l'expliquent en disant que le sucre et le principe amer, d'ailleurs si opposés par leur saveur, ont néanmoins une grande affinité l'un pour l'autre. A la vérité, le sous-acétate de plomb précipite le principe amer et est sans action sur le sucre; mais l'acide acétique, qui est mis à nu dans cette circonstance, retient opiniâtrement du principe amer en dissolution. De là, la difficulté de séparer le sucre. Pour obtenir ce résultat, MM. Henry et Caventou ont délayé la masse extractive amère dans l'eau, et ont précipité par le sous-acétate de plomb. Ce sel a séparé une très-grande partie de la matière colorante fauve, plus beaucoup de principe amer. Ils ont filtré la liqueur, et y ont fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter tout le plomb en excès. La liqueur, filtrée de nouveau, a été rapprochée d'abord par l'ébullition à feu nu pour chasser tout l'hydrogène sulfuré, et ensuite au bain-marie jusqu'à consistance de sirop liquide. Ce sirop a été dissous dans l'alcool, et on a précipité la liqueur par de l'éther. Aussitôt, il s'est manifesté un trouble très-évident; l'alcool s'est uni à l'éther, et la presque totalité de la matière sirupeuse s'est séparée au fond du vase. L'éther alcoolisé n'ayant que peu d'action sur le sucre, et dissolvant à merveille le principe amer, ne devait s'être chargé que de ce dernier. C'est ce que l'expérience confirma. Cependant, la matière sirupeuse était encore très-sensiblement amère, on réitéra un grand nombre de fois le traitement qui vient d'être décrit, et on finit par ne plus avoir qu'un sirop trop faiblement amer pour qu'on ne pût y trouver et conclure la présence du sucre.

MM. Henry et Caventou ajoutent que ce sucre est incristallisa-

ble ; qu'il est de la nature de celui qu'on retrouve dans beaucoup de végétaux, et que c'est lui qui doit produire, conjointement avec la gomme, la très-grande partie de l'extrait de gentiane des pharmacies, conclusion avec laquelle s'accordent en tous points les quelques essais que j'ai tentés, et dont je parlerai dans un instant.

Avant de terminer, je dois mentionner pourtant une sorte de gomme que la racine de gentiane, au dire de MM. Henry et Caventou, cède à l'eau après traitements par l'éther et l'alcool. Mais la viscosité de cette gomme et sa propriété de précipiter très-abondamment par l'acétate de plomb peut, d'après les auteurs, la faire distinguer de la gomme arabique, et la rapprocher du salep. Or, il est infiniment probable que la matière en question est de la pectine. Car la pectine, qui, à la vérité, ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, quand elle est rigoureusement pure, se trouve à peu près constamment mélangée avec une certaine quantité de parapectine, et précipite dès lors l'acétate neutre de plomb. Le sous-acétate de la même base forme dans la dissolution de pectine un précipité abondant. On sait d'ailleurs aujourd'hui, d'une manière positive, que la racine de gentiane contient de la pectine. Le fait est consigné dans la thèse dont je vais maintenant m'occuper.

« En 1837, fut présentée et soutenue dans cette école, par M. Cl. Leconte, une thèse, remarquable surtout à deux points de vue. Certaines erreurs échappées à MM. Henry et Caventou, notamment à l'endroit du gentianin, y sont rectifiées, et en second lieu, la nature de cette glu qui avait tant intrigué les observateurs précédents, s'y trouve nettement déterminée.

M. Leconte débute par une remarque générale que lui ont suggérée ses expériences sur la gentiane, et qui n'est pas sans importance ; c'est que, dans le traitement de cette plante, les différences de pureté, de concentration et de température des dissolvants ont un retentissement fort notable sur l'action de ces mêmes dissolvants. Ainsi, l'auteur s'est assuré que de l'éther privé d'alcool est

parfaitement sec, mis en contact avec de la gentiane pulvérisée et privée aussi de son eau hygrométrique, donne une liqueur peu colorée, laquelle par l'évaporation laisse un produit très-peu amer, et consistant à peu près pour la totalité, en une matière mollasse, excessivement gluante, qui n'est autre que cette glu dont j'ai déjà eu plusieurs fois l'occasion de parler. Emploie-t-on au contraire de l'éther ordinaire qui est toujours mélangé d'un peu d'eau et d'alcool, et de la gentiane chargée de l'humidité atmosphérique, la liqueur est plus colorée et donne pour résidu une matière très-amère. Le résidu de l'évaporation présente, outre la glu, un corps brun extrêmement amer, acide, soluble dans l'alcool et en partie dans l'eau, paraissant formé d'une sorte de matière extracto-résineuse, d'un acide rougissant fortement le tournesol, et d'une matière fort amère et déliquescente.

« L'alcool fort ou faible épuise complétement la racine de toute son amertume. »

L'eau par une première macération enlève à la gentiane toute sa couleur, et en grande partie son amertume. Elle dissout, en plus, de la pectine qui se prend en gelée au bout d'un certain temps.

Nous aurons plus tard à utiliser toutes ces données dans les préparations de certains des médicaments dont la gentiane est la base.

J'ajouterai enfin que, d'après les expériences de M. Leconte, l'eau chargée d'un alcali enlève encore plus promptement la couleur et l'amertume de la racine ; acidulée au contraire, elle ne lui a rien offert de particulier.

Après ces quelques données intéressantes sur l'action des dissolvants, l'auteur aborde le fait qui domine tout son travail, l'étude du gentianin de MM. Henry et Caventou. Il a constaté que le principe amer de la gentiane est véritablement distinct du principe cristallisable, avec lequel il se trouve réuni en partie pour constituer le gentianin. Ayant préparé, en effet, du gentianin d'après le

procédé jusqu'à lui connu, et ayant voulu le purifier et le priver, s'il était possible de sa couleur jaune, il l'obtint après quelques cristallisations complétement dépouillé de sa saveur amère. Il ne lui resta plus qu'une substance jaune cristalline, ne possédant aucune amertume. Aussi, M. Leconte propose-t-il de substituer le nom de gentisin à celui de gentianin qui consacre en quelque sorte une fausseté, attendu qu'il représentait dans l'esprit des auteurs qui l'ont appliqué tout le principe amer de la gentiane, et qu'en réalité la matière ainsi nommée ne contient qu'une faible partie de ce même principe.

Ces préliminaires importants étant posés, M. Leconte se propose d'abord d'obtenir le gentisin par des moyens plus faciles et moins coûteux que ceux qu'ont mis en œuvre MM. Henry et Caventou, et il donne un procédé de son invention réalisant ce progrès. Puis il étudie de près le gentisin, et sous plusieurs rapports il rectifie les données de ses illustres devanciers.

Néanmoins, il ne faut pas oublier que gentisin et gentianin ne sont pas rigoureusement synonymes. En réalité, le gentisin est seulement la substance cristalline jaune sans saveur, tandis que le gentianin était cette même substance cristalline, plus une quantité variable de principe amer.

Voici d'abord quel est son procédé pour obtenir le gentisin :

« On prend de la gentiane grossièrement pulvérisée et séchée, et on la traite par des macérations successives dans l'alcool à 40° jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus. Les liqueurs réunies et filtrées sont soumises à la distillation. L'extrait obtenu est traité par l'eau qui dissout la matière extractive amère, l'acide libre, le sucre, et laisse, sous forme de flocons blancs, de la matière grasse unie au gentisin.

« On recueille ce précipité, on le lave, on le fait sécher et on le reprend par de l'alcool à 30° bouillant qui dissout la matière cristalline jaune, et n'attaque presque pas la matière grasse. Si le gentisin cristallisé par le refroidissement et l'évaporation spontanée,

retient encore un peu d'huile, qui aurait été entraînée par l'ébullition, on le reprend par un peu d'éther qui lui enlève cette matière. En le redissolvant par de l'alcool à 30° bouillant, on l'obtient sous forme de beaux cristaux jaunes parfaitement purs. »

Quel que soit le procédé qu'il ait employé, M. Lecomte n'a jamais obtenu plus de 1 millième de produit.

Passant ensuite aux caractères du gentisin, M. Lecomte lui trouve les suivants : je cite les principaux : corps très-bien cristallisé en longues aiguilles de couleur jaune pâle, extrêmement léger, d'une saveur nulle, d'une odeur particulière très-faible, sans action sur l'économie ; on peut en prendre impunément plusieurs grammes. L'action de la chaleur sur ce corps lui paraît à peu de chose près être telle que MM. Henry et Caventou l'avaient signalée.

(MM. Henry, Caventou et Lecomte sont ici en opposition avec Tromsdorff qui prétend que le gentianin se sublime sans résidu à une chaleur modérée.

M. Tromsdorff dit encore que le gentisin décompose les carbonates alcalins. M. Leconte, au contraire, a constaté que l'acide carbonique décompose les gentisates, et en sépare le gentisin sous forme pulvérulente.)

Mais il n'en est pas de même au point de vue des dissolvants.

M. Lecontc a constaté que l'éther qui, jusqu'à lui avait passé pour le meilleur dissolvant du gentisin, n'en dissout à la température ordinaire que 0,05 lorsqu'il est pur.

L'eau soit froide, soit chaude, en dissout fort peu ; mais, tandis que d'après MM. Henry et Caventou les acides augmentent sa puissance dissolvante en quantité très-notable, et les alcalis en quantité minime, au dire de M. Leconte, cette puissance n'est point accrue par l'addition des acides (lorsqu'on emploie des acides concentrés et en abondance, la matière est visiblement altérée, se fonce en couleur, et disparaît ou se charbonne), tandis qu'elle l'est singulièrement lorsqu'on ajoute une très-petite quantité d'alcali.

Il se forme dans ce cas de vrais sels, et M. Lecontc décrit avec

détails l'un d'eux, le gentisate de soude qu'il a isolé et étudié de près.

L'alcool est réellement le meilleur véhicule pour dissoudre le gentisin, et encore sa puissance dissolvante est-elle singulièrement accrue par la température.

C'est ainsi que 100 parties d'alcool à 40° prennent 0,22 de gentisin à la température ordinaire, et 1,60 à celle de l'ébullition.

M. Leconte arrive ensuite à l'étude de la matière poisseuse, principal résidu de la dissolution éthérée et que MM. Henry et Caventou avaient assimilée à de la glu. Or, il lui trouve des différences considérables avec ce dernier corps; car ces différences portent sur la couleur, la fusibilité, l'odeur et la composition.

La glu de gentiane, en effet, est tantôt jaune, tantôt verdâtre; son odeur est faible et se rapproche de celle de la gentiane; sa saveur est nulle; chauffée, elle se ramollit à 40° et se fond à 50°.

De même que la glu, elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool à 30°, et se dissout fort bien dans les huiles, l'essence de térébenthine, et l'éther. Voici le procédé à l'aide duquel M. Leconte a isolé les divers éléments de ce corps complexe, et de nature très-obscure jusqu'à lui.

Il a traité de la glu de gentiane par de l'alcool à 40° bouillant; une partie s'est dissoute, et de la dissolution s'est précipitée par le refroidissement une matière blanche, grasse, poisseuse, qui paraît formée d'une matière cireuse et d'huile verte. La dissolution a retenu seulement de l'huile verte.

En traitant à plusieurs reprises par de l'alcool à 40° bouillant la glu qui ne s'était pas dissoute lors du premier traitement, il a enlevé de nouvelles quantités d'huile et de cire. En traitant enfin le résidu par de l'alcool absolu, l'auteur a séparé encore une grande partie de produit, qui s'est précipité par le refroidissement. Or, ce dépôt est blanc, pulvérulent, n'adhère presque plus aux doigts, et paraît être de la cire presque pure.

La matière qui a refusé absolument de se dissoudre dans l'al-

cool, fournit, par l'éther pur, une dissolution qui, évaporée, laisse un produit brun, très-élastique, n'adhérant presque plus aux doigts, plus léger que l'eau, entrant en fusion à environ 120°, s'enflammant à l'approche d'une bougie allumée, et répandant une odeur analogue à celle du caoutchouc.

La matière cireuse paraît avoir beaucoup de ressemblance avec la cire ordinaire. Chauffée, elle fond à 62° et acquiert, par le refroidissement, une consistance telle qu'elle n'adhère plus aux doigts, et prend sous l'ongle le luisant de la cire. Traitée par l'alcool, elle paraît se séparer en deux parties; l'une soluble et qui a beaucoup d'analogie avec la cérine; l'autre insoluble qui paraît être la Myricine.

Quant à l'huile fixe, elle est tout à fait analogue aux autres matières grasses. Elle est fluide et s'épaissit assez promptement à la manière des huiles siccatives. Sa couleur est verdâtre; son odeur est celle de la gentiane; sa saveur est nulle. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool à 30°. Elle se dissout fort bien dans l'éther et l'alcool à 40°.

Toutes ces données portent M. Leconte, à conclure que la glu de gentiane est un mélange d'huile fixe, de cire et de caoutchouc. On obtient facilement la glu en traitant la gentiane sèche par de l'éther pur, et enlevant les cristaux jaunes et l'huile par de l'alcool à 40°.

En terminant son travail, M. Leconte regrette que le temps lui ait manqué, pour poursuivre la recherche du principe amer de la gentiane. Tout ce qu'il a vu c'est qu'en traitant par l'eau froide l'extrait alcoolique de gentiane, on obtient d'une part des flocons composés de gentisin, de résine et d'huile grasse, lesquels peuvent être dépouillés complétement par des lavages de tout le principe amer qu'ils entraînent à l'état de mélange, et d'autre part, une liqueur excessivement amère, rougissant fortement le tournesol. On peut séparer par le sous-acétate de plomb le principe acide, et le principe amer reste dans la liqueur.

Je ferai observer que ces dernières données sont en parfaite concordance avec le premier travail de M. Henry touchant le principe amer.

Je citerai pour en finir avec la thèse de M. Leconte les quelques documents suivants, relatifs à l'action de l'eau et de l'alcool sur la racine de gentiane, et surtout applicables à la pharmacie.

1° *Solution par l'eau.* — L'eau froide enlève à la gentiane la matière amère, le sucre, la gomme, une portion d'acide pectique, le principe acide, le gentisin, un peu de matière grasse et de résine, ainsi qu'une portion de la matière odorante et volatile. L'eau chaude employée en infusion a une action toute semblable ; seulement la proportion de résine dissoute est un peu plus forte. Par la décoction on entraîne beaucoup d'acide pectique, de résine et de matière grasse. On peut conclure de ces résultats que l'eau froide ou tiède est très-propre à dissoudre les parties actives de la gentiane, et qu'on devra y avoir recours pour la préparation de l'extrait et du sirop.

2° *Solution par l'alcool.* — L'alcool fort ou faible épuise complétement la racine de toute son amertume. Pour l'usage pharmaceutique, on peut se borner à employer de l'alcool à 22° qui dissoudra, il est vrai, plus de principes étrangers à la matière, ce qui est du reste sans importance. Les plus marquants de ces principes étrangers sont : du sucre, de la gomme, du principe acide, du gentisin, et des matières grasses, résineuses et odorantes.

Je ne sache pas que, depuis la thèse de M. Leconte, rien de remarquable ait été publié sur la gentiane. Aussi, je vais achever la première partie de ma dissertation ayant pour objet cette racine, par le résumé des quelques essais auxquels je me suis livré sur sa richesse en sucre. Je traiterai ensuite des cinq préparations de gentiane qui m'ont été désignées.

Dosage du glucose contenu dans la racine de gentiane.

La racine de gentiane étant très-hygrométrique, et les résultats devant varier, selon la plus ou moins grande quantité d'eau qu'elle peut contenir, je me suis attaché à opérer sur de la gentiane sèche. J'ai donc commencé par chauffer la racine assez longtemps pour qu'elle ne perdît plus rien de son poids. Un essai fait sur un échantillon de gentiane incisée, m'a prouvé que 100 gr. de cette gentiane perdaient 17 gr. par une dessiccation complète.

Je me suis servi, dans mes essais, de racine en poudre très-grossière, ayant environ la grosseur du plomb n° 4 ; si la poudre eût été fine, l'opération m'eût offert des difficultés, et des risques de perte, à cause de l'adhérence contractée par cette poudre avec le linge employé pour l'expression du marc.

Une grande quantité d'eau est nécessaire pour épuiser complétement la gentiane de tout son glucose. Il m'a paru préférable d'opérer quatre traitements successifs en exprimant le marc chaque fois, que de me borner à deux et surtout à un seul traitement, par toute la quantité d'eau à la fois.

10 grammes de gentiane concassée et entièrement desséchée ont été traités par : eau bouillante, 250 grammes.

Après six heures d'infusion, j'ai décanté l'infusé et exprimé le marc. Cette première opération a été répétée trois fois. Après le quatrième traitement, le marc ne retenait pas la moindre trace de glucose. Ce marc complétement desséché pèse 4 gr. 73. Il est tout à fait insipide et exempt de glucose. En défalquant 4 gr. 37 de 10 gr., on trouve que toute la matière soluble dans l'eau de 10 gr. de gentiane desséchée = 5 gr. 63. Les liqueurs réunies pesaient 1,000 grammes. 100 grammes de cet infusé réprésentaient donc tout le glucose contenu dans 1 gramme de gentiane.

J'ai placé dans une capsule de porcelaine une mesure de liqueur Bareswill égale à celle employée pour le titrage de cette

même liqueur, et j'ai versé dans une burette graduée une partie de mon infusé de gentiane. La liqueur cupro-potassique ayant été portée à l'ébullition, j'ai laissé couler de la burette assez d'infusé pour que la couleur bleue ait complétement disparu. Il m'a fallu 120 divisions de la burette pour obtenir ce résultat : le titre de ma liqueur Bareswill étant 19, j'ai divisé ce chiffre par le nombre de divisions 19/120=très-approximativement 0,15.

Donc 1 gr. de gentiane parfaitement desséchée contient 0 gr. 15 de glucose.

Si, au lieu de dessécher la gentiane avant son traitement, on fait les essais sur la gentiane telle qu'elle se trouve ordinairement dans nos officines, on arrive à une moyenne de 12 p. 100 de glucose. Il est à remarquer que la richesse en glucose de la gentiane non desséchée répond très-bien au chiffre de glucose trouvé pour l'extrait, et que je donne un peu plus bas. En effet, les auteurs admettent que la gentiane de nos officines donne le cinquième de son poids en extrait. 100 gr. de gentiane fournissent 20 grammes d'extrait. Or, 20 gr. d'extrait de gentiane donnent, à raison de 0 gr. 60 de glucose par gramme d'extrait, 12 gr. de glucose.

Dosage du glucose contenu dans l'extrait de gentiane.

J'ai pris de l'extrait de gentiane en consistance pilulaire ferme (cette désignation est un peu vague : mais il est difficile de mieux préciser la consistance si variable des extraits) :

Extrait de gentiane ci-dessus......	1 gramme.
Eau distillée....................	99 —

L'essai, par le procédé précédemment décrit, m'a donné comme moyenne de plusieurs expériences 0 gr. 60 de glucose pour 1 gr. d'extrait.

PRÉPARATIONS.

Extrait de gentiane.

Racine de gentiane en poudre demi-fine... q. v.

Humectez la poudre avec moitié de son poids d'eau distillée froide, et après douze heures de contact, tassez-la convenablement dans l'appareil à déplacement; lessivez-la suffisamment avec de l'eau distillée à 15° au 20°; chauffez les liqueurs au bain-marie; passez pour séparer le coagulum, puis faites évaporer jusqu'en consistance d'extrait (Codex).

On préparait jadis cet extrait par décoction de la racine; mais il a été prouvé, depuis un grand nombre d'années déjà, que par voie d'infusion, on obtient au moins autant d'extrait que par décoction, et que la qualité de l'extrait est supérieure.

Le Codex, on l'a vu, prescrit d'épuiser la gentiane par lixiviation. Ce procédé offre d'assez nombreuses difficultés, à cause du gonflement considérable de la gentiane et de la visquosité de la liqueur, de sorte que l'infusion est préférée dans plusieurs laboratoires.

En traitant la gentiane à deux reprises par suffisante quantité d'eau à 80° pour l'humecter complétement, et en exprimant à une forte presse, après chaque infusion, on obtient un bel extrait et un rendement satisfaisant. D'après les auteurs, la gentiane donne 20 pour 0/0 d'extrait. On pourrait obtenir de 40 à 50 0/0, mais à condition de traiter la gentiane à trois ou quatre reprises avec une quantité d'eau considérable; or, l'évaporation de cette eau serait fort longue, et l'extrait perdrait beaucoup de sa qualité.

L'extrait de gentiane est excessivement déliquescent. C'est au point que cet extrait en consistance pilulaire, renfermé dans un pot, simplement recouvert d'un papier, prend, en quelques mois,

au moins à la surface, la consistance sirupeuse. Les pilules dans lesquelles il entre en forte proportion, se ramollissent, et ne forment bientôt plus qu'une masse, si on n'a pas le soin de les renfermer dans un poudrier bien bouché : les chances de conservation seront encore plus complètes si on ajoute suffisante quantité d'amidon bien sec ou de poudre de réglisse également bien sèche.

La grande déliquescence de l'extrait en question doit être attribuée à la proportion considérable de glucose qu'il renferme : 60 0/0 environ. C'est à la même cause que la thridace et probablement nombre d'autres extraits déliquescents doivent, en partie au moins, leur déliquescence. Il est vrai de dire que la thridace contient beaucoup moins de glucose que l'extrait de gentiane. J'y en ai trouvé 20 0/0.

Sirop de gentiane.

Gentiane incisée...........	100	grammes.
Eau......................	1,000	—

Versez l'eau bouillante sur la gentiane ; laissez infuser six heures en vase clos ; passez avec expression ; filtrez ; ajoutez du sucre dans la proportion de 190 0/0 de colature ; faites un sirop par simple solution au bain-marie couvert (Codex).

Le sirop ainsi obtenu est très-concentré, très-épais et surtout très-visqueux. Il coule presque avec la lenteur de l'huile de ricin ; quand le faisant couler à très-petit filet, on arrête l'écoulement, le filet revient fortement sur lui-même. Cet inconvénient tient en partie à la proportion de glucose que contient l'infusé de gentiane, ce qui permettrait *peut-être* de réduire légèrement la proportion de sucre de canne prescrite par le Codex.

D'ailleurs l'infusé froid de gentiane est de lui-même assez épais. Il marque 4° au pèse-sel. Je ne prétends pas que cette forte densité soit en totalité attribuable au glucose, mais il me paraît incontestable que celui-ci contribue pour une part notable à la densité de

l'infusé. Ce dernier liquide filtre plus lentement que la plupart des infusés. Il est fort probable que cela tient à la pectine que renferme la gentiane, et en partie peut-être à cette sorte de glu si heureusement étudiée par M. Leconte : car il ne serait pas impossible que, grâce à sa température, l'eau en entraînât quelque peu.

J'ai fait une autre remarque sur cet infusé filtré.

Placé entre l'œil et la lumière, ce liquide offre une belle teinte et une transparence parfaite. Mais si l'observateur, tournant le dos à la lumière, considère le liquide par réflexion, la couleur paraît fausse, et la transparence est singulièrement diminuée.

L'effet est d'ailleurs d'autant plus marqué que l'épaisseur de la colonne liquide est plus considérable. Ce singulier phénomène ne serait-il pas dû à la pectine? J'ai fait, en effet, la même remarque sur l'infusé de roses rouges de Provins qui contient également beaucoup de pectine; enfin le sirop de gentiane lui-même m'a présenté la même chose.

Le sirop dont je m'occupe tend à fermenter assez facilement en été, s'il n'est pas très-cuit et bien clarifié. Pour éviter ce risque de détérioration, certains pharmaciens le préparent à l'exemple de Parmentier, en ajoutant à du sirop simple cuit au delà du point ordinaire, de la teinture de gentiane. Mais, le sirop ainsi préparé diffère trop du sirop du Codex pour lui être substitué; il conserve d'ailleurs un goût alcoolique, alors même qu'on mêle la teinture à du sirop de cuite ordinaire, et qu'on expulse par la chaleur la presque totalité de l'alcool pour ramener le sirop à marquer 35° quand il est refroidi.

Si, au lieu de filtrer l'infusé de gentiane, on fait dissoudre dans cet infusé non filtré la quantité prescrite de sucre, et si on divise dans le sirop 2 grammes de papier à filtre réduit en pâte (procédé Desmarets) pour chaque litre de sirop, on obtient un produit sensiblement plus transparent que celui qui est obtenu par le procédé du Codex, et qui demande moins de temps pour passer au travers

de la chausse en laine que n'en exige la filtration du soluté au papier.

On trouve le même avantage à appliquer le procédé Desmarets à la préparation du sirop de tolu et de presque tous les sirops qu'on a l'habitude de préparer en faisant dissoudre le sucre dans les solutés filtrés.

Teinture de gentiane.

Racine de gentiane.........	100 grammes.
Alcool à 60°................	500 —

Faites macérer pendant dix jours; passez avec expression, et filtrez (Codex). Je n'ai rien de particulier à faire remarquer sur cette teinture.

Elixir de Peyrilhe.

Racine de gentiane.........	50 grammes.
Carbonate de soude........	15 —
Alcool à 60°...............	1,500 —

Leissez macérer pendant huit jours et passez.

Je ferai observer que la teinte plus foncée et plus brillante qui distingue cette teinture composée de gentiane, de la teinture simple, est due sans nul doute à l'intervention dans la première du carbonate de soude. Il doit se former une petite quantité de gentisate de soude, sel dont M. Lecomte a signalé les caractères dans sa thèse, et notamment la belle couleur jaune doré.

Vin de gentiane.

Racine de gentiane.........	30 grammes.
Alcool à 60°...............	60 —

Laissez macérer vingt-quatre heures et ajoutez :

Vin rouge.................	1,000 grammes.

Laissez macérer dix jours (Codex).

Ce produit n'offre rien de particulier, sinon qu'il filtre beaucoup plus lentement que les autres œnolés. J'ai déjà dit que j'avais fait la même remarque sur les solutés aqueux de gentiane. Dans le cas du vin comme dans celui de l'infusé aqueux, cette lenteur doit tenir, je le répète, moins à la quantité totale de la matière dissoute qu'à la présence de la pectine et d'une proportion plus ou moins forte de glu.

DU CYANOGÈNE.

Le cyanogène, découvert en 1814, par Gay-Lussac, est un corps des plus intéressants à tous les points de vue. Théoriquement parlant, sa découverte sera toujours un des faits les plus saillants des annales de la chimie; car il est le premier exemple connu de corps composé jouant le rôle d'un corps simple.

Si, dans une cloche courbe, reposant sur le mercure et à moitié pleine de cyanogène, on chauffe un fragment de potassium, il s'opère une combinaison directe entre les deux corps avec dégagement de lumière.

Si on chauffe du carbonate de potasse dans une atmosphère de cyanogène, le sel perd son acide carbonique, et se convertit en un mélange de cyanure et de cyanate de potasse.

Dans ces réactions, le cyanogène agit à l'instar d'un corps simple, du chlore par exemple; en un mot, il se comporte comme un radical. Telle fut aussi la conclusion qu'énonça Gay-Lussac touchant le corps qu'il venait de découvrir. Ce grand esprit, ordinainairement si éloigné de toute hypothèse, de toute idée préconçue, fut vaincu cette fois par l'éloquence des faits, et proclama la théorie du cyanogène, la seule, je crois, qu'il ait émise dans toute sa vie.

Or, les progrès de la chimie moderne semblent permettre de

ne plus voir dans l'existence de ce corps un fait isolé, mais de le rattacher à une classe bien caractérisée et bien connue, je veux parler des amides. On obtient, en effet, une certaine quantité de cyanogène, en chauffant l'oxamide, et dans la préparation de ce dernier corps, par la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque, on perçoit une odeur cyanique très-marquée. Mais, en chauffant l'oxamide avec de l'acide phosphorique anhydre, on dégage de notables quantités de cyanogène. L'acide phosphorique s'est emparé des éléments de l'eau existant encore dans l'oxamide, $C^4H^4Az^2O^4$, et il est resté du cyanogène C^4AZ^2. Le cyanogène peût donc être considéré comme le nitrile oxalique.—Chose non moins remarquable, les types de ses combinaisons hydrogénées et oxygénées, c'est-à-dire les acides cyanhydrique et cyanique, sont eux-mêmes susceptibles d'être considérés comme des amides, l'acide cyanhydrique étant le nitrile formique, $C^2H^2O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAz$ et l'acide cyanique étant l'amide carbonique, ou ce qui revient au même, le nitrile du carbonate acide d'ammoniaque : $C^2H^2O^6 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

Bien que cette manière d'envisager le cyanogène et ses dérivés paraisse hardie au premier abord, et soit encore trop nouvelle, pour être passée dans la doctrine chimique, il m'a paru intéressant de la signaler.

Les corps ci-dessus se comportent d'ailleurs comme de vrais amides, c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles d'absorber de nouveau les éléments de l'eau pour régénérer les sels ammoniacaux correspondants, et ils peuvent être obtenus, je le répète, par les méthodes usitées pour l'obtention de ces mêmes corps.

Le cyanogène est vraiment le trait d'union entre la chimie minérale et la chimie organique. Susceptible d'être obtenu, comme nous le verrons bientôt, d'éléments purement minéraux, il est lui-même le point de départ d'une foule de composés organiques. Pour cela, il suffit, par exemple, d'abandonner à la lumière sa solution aqueuse. Bientôt la liqueur se colore, laisse déposer des

flocons bruns d'acide azulmique, tandis qu'elle retient en dissolution de l'oxalate d'ammoniaque, du formiate d'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque, de l'urée, etc.

Le cyanogène ne peut pas être obtenu par action directe de l'azote et du carbone. Mais, si on fait passer de l'azote sur du charbon imprégné de carbonate de potasse, et suffisamment chauffé, en vertu de l'affinité du composé futur : le cyanogène, pour le troisième élément : la potasse, le composé se forme, et du cyanure de potassium prend naissance. — Grâce à une affinité analogue, quand on fait passer de l'ammoniaque gazeuse sur du charbon suffisamment chauffé, il se fait du cyanhydrate d'ammoniaque.

Le cyanogène peut être facilement obtenu dans les laboratoires, en décomposant par la chaleur le cyanure de mercure. Ce sel doit avoir été bien desséché ; car, s'il était humide, il ne fournirait que peu de cyanogène et beaucoup de produits bruns dont on doit, autant que possible, éviter la formation. Pourtant, il est impossible qu'il en soit complètement ainsi, et il reste toujours dans la cornue où s'est faite l'opération un résidu noirâtre appelé paracyanogène, corps encore mal connu, et que l'on a considéré comme un cyanogène condensé.

Le gaz que l'on a recueilli est incolore, d'une odeur d'amandes amères caractéristique, se condense à — 25° sous la pression ordinaire, en un liquide incolore, lequel se solidifie par un froid plus intense ; à 20°, le gaz cyanogène possède une tension de cinq atmosphères (Bunsen). Sa densité est 1,80 selon les uns (Wurtz), 1,86 selon les autres (Regnault). La première donnée résulte de l'analyse ; la seconde de la détermination directe. Le cadre restreint de ce travail ne me permet pas d'entrer dans des détails touchant l'analyse de ce gaz. Qu'il me suffise de dire que l'analyse endiométrique est peu exacte, et qu'on arrive à un meilleur résultat en brûlant le gaz par de l'oxyde de cuivre suffisamment chauffé, et recueillant les produits de la combustion. (Pour la des-

cription de ces procédés, voir la Chimie de Regnault, tome I[er], page 405.)

La différence considérable existant entre les deux nombres déjà cités, 1,80 et 1,86, est attribuée à ceci : que le cyanogène ne présente pas, à la température ordinaire, l'élasticité normale ; ses molécules sont déjà plus rapprochées qu'elles ne devraient l'être, si ce gaz pouvait être entièrement assimilé aux gaz simples : oxygène, azote, etc.

Quoi qu'il en soit, on admet que 1 volume de cyanogène renferme 1 volume de vapeur de carbone et 1 volume de gaz azote.

Quant à la formule $C^2 Az$, je ferai observer que l'équivalent volumétrique du C étant 1, et celui de l'Az 2, il s'ensuit que C^2Az représente une combinaison de 2 volumes de carbone et de 2 volumes d'azote ; total 4. Mais, comme je le répète, 1 volume de cyanogène se compose de 1 volume de chaque élément C et Az condensés en 1 seul volume : il en résulte que ces 4 volumes n'en représentent que 2 de cyanogène. Telle est d'ailleurs la formule du radical. Celle du ganogène libre doit être doublée. Elle est C^4Az^2 et correspond à 4 volumes.

L'eau dissout 4 fois 1/2 son volume de gaz cyanogène. L'alcool, 23 fois ce même volume.

Le cyanogène est indécomposable par la chaleur seule. Mais, si on le chauffe en présence du fer, il se dégage de l'azote, et il reste du carbure de fer.

Ce gaz brûle quand on le dirige sur un corps incandescent, avec une flamme purpurine très-légèrement bordée de vert. Le résultat de cette combustion est de l'acide carbonique.

Le cyanogène ne s'unit pas directement aux métalloïdes ; car les chlorures, les iodures de cyanogène ne peuvent être obtenus par la réaction directe des deux corps. En revanche, il s'unit directement aux métaux alcalins, comme nous l'avons déjà constaté pour le potassium.

Enfin, le cyanogène se combine directement avec l'hydrogène sulfuré pour former 2 composés cristallins, $CyHS$ et CyH^2S^2.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

Ce corps, qui est le plus redoutable de tous les poisons, serait connu, pour ainsi dire, de toute antiquité ; car on suppose que les prêtres de la primitive Égypte s'en servaient pour faire périr les initiés qui avaient trahi les mystères de leurs cérémonies. Ils le retiraient probablement des fleurs et des feuilles de certaines amygdalées, le pêcher, par exemple. Quoi qu'il en soit, le corps chimique dont il est question fut obtenu pour la première fois par Scheele, en 1782, comme résultat du traitement du bleu de Prusse par l'acide sulfurique et le zinc. Berthollet l'étudia, y découvrit la présence de l'hydrogène, et ce grand chimiste, après avoir aussi constaté la présence du même métalloïde chez un autre acide non oxygéné, l'acide sulfhydrique, s'éleva le premier, dès 1786, contre la théorie de l'illustre Lavoisier sur l'acidité.

L'oxygène est le générateur universel des acides, disait Lavoisier (*Oxygène*, ὀξὺς et γεννάω), sans lui pas d'acide. Berthollet soutint que les acides sont des corps simples ou des groupes oxygénés unis à de l'hydrogène. C'était donc la présence de l'hydrogène, et non point de l'oxygène, qui constituait à proprement parler l'acidité. — On sait que la manière de voir de Berthollet a complétement prévalu.

La véritable composition de l'acide cyanhydrique ne fut nettement établie que dans les premières années de ce siècle par Gay-Lussac.

Ce corps étant, de tous les composés du cyanogène, le plus célèbre et aussi l'un des plus intéressants, je m'appesantirai sur lui beaucoup plus que sur les quatre autres composés proposés à mon étude.

Après avoir envisagé l'acide cyanhydrique au point de vue chimique, je ferai brièvement son histoire toxicologique.

1° *Examen chimique.*

Je dois dire, en commençant, que dans le résumé que je vais faire des propriétés chimiques de l'acide cyanhydrique, je m'inspirerai souvent, et surtout pour l'exposé des notions les plus intéressantes, des idées récemment émises sur ce corps par MM. Bussy et Buignet.

Les belles recherches dues à ces maîtres, si chers à la jeunesse, abondent en faits entièrement nouveaux, des plus remarquables, et non moins utiles à connaître pour le pharmacien que pour le chimiste. — Je choisirai donc au sein de cette riche collection, pour en orner le cadre de mon modeste travail, les conclusions les plus saillantes de mes savants professeurs.

L'acide prussique est un liquide incolore, exhalant une très-forte odeur d'amandes amères, se congelant à — 15°, entrant en ébulition à + 26°. Sa densité à + 7° = 0,70. Lorsqu'on verse quelques gouttes de ce liquide sur un morceau de papier, il se vaporise avec une telle rapidité, que le froid qui en résulte suffit pour congeler la partie restée liquide. Ce phénomène s'observe même quand on expose à l'air une goutte d'acide suspendue au bout d'une baguette de verre. La densité de sa vapeur = 0,9476. A la lumière, l'acide prussique s'altère profondément et se convertit rapidement en plusieurs produits de décomposition sur lesquels je reviendrai un peu plus tard. Si la lumière n'intervient pas, la décomposition est infiniment plus lente. Certains corps ont, du reste, la propriété d'entraver, et d'autres, celle d'activer l'altération dont il s'agit. Ainsi, M. Milon s'est assuré que quelques bulles de gaz ammoniaque activaient singulièrement la production de ces changements, et il a pensé que l'altération spontanée du produit supposé pur était due à quelques traces de cet alcali qui s'y trouvaient mêlées. Ce qui vient à l'appui de cette opinion, c'est que quelques gouttes d'acide étranger enrayent le phénomène et aident beau-

coup à la conservation. Ces acides agiraient donc en saturant l'ammoniaque. Il faut bien avouer pourtant que d'autres corps partagent avec les acides le pouvoir d'entraver la décomposition. Exemple, l'alcool.

L'acide prussique est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il est attaqué par le chlore, le brome, l'iode avec production d'hydracide, et de chlorure, bromure ou iodure de cyanogène.

Cet acide est décomposé sous l'influence de certains métaux, de même que l'acide chlorhydrique avec lequel il présente des analogies. Ainsi chauffé avec du potassium, il laisse dégager de l'hydrogène et donne du cyanure de potassium, comme l'acide chlorhydrique donnait en pareille circonstance de l'hydrogène et du chlorure de potassium. De même que l'acide chlorhydrique il attaque la limaille de fer, et dégage de l'hydrogène, tandis qu'il reste du cyanure de fer. L'acide prussique a une composition analogue à celle de l'acide chlorhydrique; c'est-à-dire que dans ce corps, le Cy et l'H sont combinés à volumes égaux, sans condensation. Dès lors la formule répondant à 4 volumes est HC^2Az. Pour l'analyse voir Regnault (Chimie, tome I, p. 409).

Cet acide, au contact d'un corps incandescent, s'enflamme et brûle avec une flamme blanche légèrement teintée de violet. Il possède une acidité très-faible ; il ne rougit pour ainsi dire pas le tournesol, et ne décompose pas même les carbonates. Il se combine pourtant avec certains oxydes métalliques, et même avec quelques-uns, tels que l'oxyde de mercure, la réaction est très-vive. Il y a production d'eau et de cyanure de mercure. La combinaison n'est pas moins énergique avec certains chlorures anhydres, tels que le perchlorure de fer, le bichlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine; les composés ainsi formés sont solides et cristallins.

Presque tous les acides forts, mis en quantité suffisante, en présence de l'acide prussique, déterminent sa transformation

complète en formiate d'ammoniaque ; les bases fortes provoquent la même transformation. Ainsi, si on mélange 1 p. d'acide prussique anhydre et 4 p. d'acide chlorydrique très-concentré, on voit au bout de quelques heures s'opérer un dépôt cristallin, blanchâtre, qui est du chlorydrate d'ammoniaque, et ces cristaux sont surnagés par un liquide, facilement reconnaissable à sa forte odeur de fourmis, pour une dissolution d'acide formique. Voici comment on peut expliquer ces faits.

L'acide fort n'est d'abord pas intervenu ; mais il a fixé les éléments de l'eau sur l'acide prussique (un acide fort contient toujours de l'eau) et l'a fait ainsi passer à l'état de formiate d'ammoniaque $C^2AzH + 4HO = C^2H\,(AzH^4)\,O^4$. (Il suffit de distiller à 200° le formiate d'ammoniaque pour lui faire perdre les deux molécules d'eau qu'il avait fixées, et le faire revenir à l'état d'acide prussique, de même qu'on obtient l'oxamide par la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque.) L'acide fort s'est ensuite substitué à l'acide formique, donnant ainsi du chlorydrate d'ammoniaque dans le cas actuel, et mettant en liberté l'acide formique. Comme je le disais plus haut, l'action des bases a le même effet, ainsi, dans les mêmes conditions, la potasse donne naissance à du formiate de potasse et à de l'ammoniaque :

$$C^2AZH + KO,3HO = C^2HKO^4 + AZH^3.$$

L'acide prussique s'oppose aux combustions lentes. Quand on fait passer de l'oxygène sur de l'acide tartrique, une chaleur de 180° appliquée à ce dernier corps, suffit pour lui faire prendre feu. Mais, si à l'oxygène on mêle quelques bulles de vapeur cyanhydrique, une température de plus de 300° est nécessaire pour produire le même résultat. Nous verrons plus loin que très-probablement, son action physiologique est analogue ; car, dans beaucoup de cas, il paraît s'être opposé à la combustion vitale ou hématose.

Les principaux caractères spécifiques de l'acide prussique sont les suivants :

Avec les sels d'argent il donne un précipité blanc de cyanure d'argent très-analogue quant à son aspect avec le chlorure de la même base; mais il s'en distingue par la solubilité dans l'acide azotique bouillant, et sa décomposition à la chaleur en argent et cyanogène gazeux, susceptible de brûler avec sa flamme purpurine spéciale.

Avec les sels de fer, il donne un précipité de bleu de Prusse; mais il faut réaliser certaines conditions sans lesquelles l'expérience ne se fait pas. Voici comment on opère. On commence par faire un mélange de deux dissolutions l'une d'un protosel, et l'autre d'un sesquisel de fer (sulfate ou chlorure). On ajoute quelques gouttes de cette dissolution mixte au liquide à essayer, et on agite : aucun précipité n'apparaît. On ajoute alors au liquide ainsi traité un peu d'une dissolution de potasse ou de soude caustique, en quantité telle que le papier tournesol vire nettement au bleu. Il se produit aussitôt un précipité d'une couleur noire ou verdâtre, lequel, s'il n'existe aucune trace d'acide prussique dans le liquide à essayer, est exclusivement composé d'un mélange de protoxyde et de sesquioxyde de fer, tandis qu'il renfermera, mélangé à ces deux corps, une petite proportion de bleu de Prusse, si la liqueur contient de l'acide cyanhydrique. Dans le premier cas, l'addition d'un petit excès d'acide chlorhydrique dissoudra instantanément les deux oxydes et fournira une liqueur très-limpide : si on a agi sur un liquide renfermant de l'acide cyanhydrique, l'addition de l'acide chlorhydrique aura pour effet de mettre à nu le bleu de Prusse, facilement reconnaissable à sa belle couleur bleue.

Cette méthode, de l'avis de M. Roussin, est de beaucoup la plus sûre et la plus rapide pour découvrir des traces d'acide prussique. Ce savant chimiste fait en outre l'observation suivante, que vu son importance, je m'empresse de rapporter. « Lorsque les quan-

tités d'acide cyanhydrique seront très-faibles, la coloration jaunâtre du liquide, due à la présence du sesquisel de fer en dissolution, peut, si elle est intense, masquer momentanément la couleur du bleu de Prusse, et lui donner l'apparence d'un précipité verdâtre (mélange de jaune et de bleu). Le meilleur procédé à employer dans ce cas, pour faire apparaître la couleur véritable du précipité, consiste à jeter le liquide trouble sur un petit filtre de papier Berzélius, à laisser écouler toute la partie liquide, puis à laver le dépôt par un peu d'eau distillée, légèrement acidulée. S'il existe du bleu de Prusse, la couleur de ce dernier corps apparaît avec intensité sur le fond blanc du papier. »

Quelques gouttes d'une solution d'acide prussique touchées avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque sont transformées en sulfocyanhydrate, corps qui donne une coloration rouge de sang, avec les persels de fer.

Enfin, on peut obtenir, avec de l'acide cyanhydrique, de l'iodure de cyanogène, au moyen du procédé suivant imaginé par MM. Ossian (Henry) et Humbert. On fait d'abord du cyanure d'argent : on place le cyanure bien sec dans un tube parfaitement desséché, entre quelques fragments d'iode et un peu de bicarbonate de soude. On chauffe le cyanure d'argent d'abord, puis l'iode. Il se fait de l'iodure d'argent et de l'iodure de cyanogène ; l'excès d'iode est arrêté par le bicarbonate alcalin, tandis que les vapeurs d'iodure de cyanogène viennent cristalliser dans les parties froides du tube, sous forme de longues aiguilles, caractérisées par leur aspect brillant et leur extrême volatilité. Quand on opère dans de bonnes conditions, on peut obtenir des aiguilles très-apparentes avec 1 milligr. de cyanure d'argent.

Ces cristaux peuvent se conserver indéfiniment dans des tubes scellés. Si on veut s'assurer de leur identité, on les dissout dans une eau légèrement alcaline et on en obtient un peu de bleu de Prusse par la méthode signalée ci-dessus.

J'arrive aux modes d'obtention de l'acide cyanhydrique. J'ai

déjà dit que Scheele l'avait préparé le premier ; mais je trouve dans les auteurs d'assez nombreuses divergences au point de vue des éléments que l'illustre chimiste danois mit en usage. Les uns disent qu'il employa le bleu de Prusse, l'acide sulfurique et le zinc, d'autres le bleu de Prusse, l'acide sulfurique et la limaille de fer. Enfin, Soubeiran parle d'un mélange de cyanure de mercure, de fer métallique et d'acide sulfurique étendu. Au fond, les deux premiers procédés sont extrêmement semblables. Le troisième est un peu différent, et quand on le met en usage, il est essentiel d'ajouter simultanément l'acide sulfurique et la limaille : sans cette précaution, le résultat, c'est-à-dire la production d'acide prussique, ne serait pas atteint.

Vauquelin a proposé de chauffer dans un tube du cyanure de mercure, et de faire passer sur lui un courant d'hydrogène sulfuré. Il se fait du sulfure de mercure et de l'acide prussique. Ce dernier est débarrassé ensuite de l'hydrogène sulfuré, qu'il a entraîné, par son passage sur du carbonate de plomb.

Proust obtenait une dissolution d'acide prussique en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers 1,100 grammes d'eau tenant en suspension 468 grammes de cyanure de mercure. L'acide prussique dissout dans l'eau, constituait ainsi une solution au 12° que, l'on purifiait au moyen de la céruse comme dans le cas précédent.

MM. Robiquet et Gaultier de Claubry conseillèrent de traiter le cyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu, à chaud (sulfate de potasse et acide prussique).

Enfin, M. Kulmann a pu préparer cet acide industriellement, c'est-à-dire s'en procurer des masses considérables à peu de frais, en utilisant une réaction que j'ai déjà signalée. J'ai dit, plus haut, que du gaz ammoniaque, passant sur du charbon chauffé au rouge donnait lieu à la production de cyanhydrate d'ammoniaque, Or, M. Kulmann opère cette réaction, et fait communiquer l'extrémité du tube où le cyanhydrate d'ammoniaque prend

naissance avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et portée vers 50°. Il se fait du sulfate d'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique qui distille, grâce à la température du liquide, et peut être recueilli et condensé.

Les divers procédés que je viens de décrire sont à peu près exclusivement théoriques, sauf le dernier, et celui-ci n'est nullement applicable à la pharmacie. Les deux modes d'obtention les plus classiques pour ainsi dire, et qui sont en même temps le plus à la portée du pharmacien, sont ceux de Gay-Lussac, et de Gea-Pessina. J'insisterai sur eux beaucoup plus que je ne l'ai fait sur les précédents.

Procédé de Gay-Lussac. — Gay-Lussac a donné une méthode générale de préparation de l'acide prussique, consistant à traiter un cyanure par un acide énergique. On se sert habituellement de cyanure de mercure, et d'acide chlorhydrique. Le cyanure est placé dans une cornue de verre tubulée communiquant au moyen d'un tube avec un récipient refroidi. Ce tube de communication, qui relie les deux parties de l'appareil, est rempli, dans sa première moitié, de marbre, et dans la seconde de chlorure de calcium fondu en fragments. Le marbre a pour objet de retenir l'acide chlorhydrique entraîné, et le chlorure de calcium d'arrêter l'eau provenant, soit de l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre, soit de l'appareil. Aussi, est-il urgent de ne point intervertir l'ordre de ces matières, sous peine de recueillir un acide plus ou moins hydraté. L'appareil étant disposé, et la cornue placée sur un fourneau, on ajoute l'acide chlorhydrique en une seule fois, on le mélange exactement avec le cyanure, on ferme la tubulure de la cornue, et on chauffe légèrement. Pendant la préparation, on est obligé de passer de temps en temps un charbon rouge au-dessous du tube ; sans cette précaution les vapeurs, s'y condensant, pourraient l'obstruer. Soubeiran conseille même d'entourer complétement le tube de glace ; de temps en temps, il

enlève cette glace, et chauffe doucement pour volatiliser l'acide condensé.

Il est essentiel, quand on suit cette méthode (réaction d'un cyanure et d'un acide fort), de ne jamais mettre un excès d'acide; car, ainsi que je l'ai déjà dit, les acides forts déterminent l'hydratation du produit, et le transforment en formiate d'ammoniaque, de telle sorte qu'on obtiendrait à la distillation un acide prussique mélangé de proportions plus ou moins fortes d'acide formique.

Le procédé de Gay-Lussac donne de l'acide anhydre, ce dont on peut s'assurer d'ailleurs, en le mettant au contact d'un peu de sulfate de cuivre privé d'eau par la chaleur, et blanc par conséquent; si, par suite d'un vice opératoire, l'acide contenait des traces d'eau, le sulfate reprendrait aussitôt sa couleur bleue. On a reproché avec raison à ce procédé : 1° de ne fournir qu'un peu plus des 2|3 de la quantité théorique d'acide; 2° de donner un produit extrêmement altérable.

Procédé de Gea-Pessina. — Il consiste à décomposer dans une cornue du prussiate de potasse ou cyanure jaune, au moyen de l'acide sulfurique étendu.

L'acide étendu et refroidi (j'ai voulu dire, ayant complétement perdu la chaleur provenant de l'addition d'eau), est versé dans une cornue de verre placée sur un bain de sable. On y laisse tomber le prussiate pulvérisé: on mélange bien, et on laisse réagir 12 heures environ. Puis on adapte à la cornue une allonge se terminant à un récipient refroidi, et on chauffe doucement le mélange. Une grande partie de l'eau entraînée se condense dans l'allonge, laquelle est redressée en haut de telle sorte que l'eau retombe dans la cornue à mesure qu'elle se condense. L'acide, lui, beaucoup plus volatil, arrive dans le récipient et s'y condense. Mais il a entrainé avec lui une quantité variable d'eau, et de plus il offre une coloration bleuâtre plus ou moins prononcée, dont on le dé-

barrasse par une seconde distillation. L'acide de Gea-Pessina, étant toujours plus ou moins hydraté, exige avant d'être transformé en acide médicinal un titrage préalable. Mais il a passé jusqu'à ces derniers temps pour être plus avantageux que celui de Gay-Lussac; car la quantité obtenue est beaucoup plus rapprochée de la quantité théorique, et il se conserve plus longtemps sans altération.

Je ferai remarquer qu'il est extrêmement facile d'obtenir de l'acide anhydre avec le procédé Pessina. Il suffit pour cela de faire passer les vapeurs à travers un long tube plein de chlorure de calcium parfaitement sec.

Le déficit considérable dans le rendement du procédé Gay-Lussac que j'ai signalé plus haut ne pouvait manquer d'attirer l'attention de MM. Bussy et Buignet dans leur travail sur l'acide prussique, et effectivement cette question y tient une large place. Les auteurs après avoir recherché et constaté la cause de ce déficit indiquent le remède à y apporter. Voici succinctement le résumé de leurs expériences sur ce point important. On a coutume de représenter l'action chimique relative au procédé de Gay-Lussac par la formule suivante $HgCy + HCl = HCy + HgCl$. En vertu de cette équation 100 grammes de cyanure de mercure doivent donner 21 gr. 4 d'acide cyanhydrique. Or, les auteurs observent tout d'abord que cette formule n'est pas l'expression fidèle et complète de ce qui se passe dans l'opération. Il suffit pour s'en convaincre d'observer les propriétés physiques et chimiques du résidu de la préparation. Théoriquement, ce résidu devrait être constitué par du bichlorure de mercure en quantité trop considérable pour rester dissous dans l'eau provenant de l'acide chlorhydrique employé, et la solution devrait précipiter en jaune par la potasse. Au contraire l'expérience montre qu'il consiste en un liquide parfaitement limpide, et d'une densité très-considérable, précipitant en blanc par la potasse, et donnant après dessiccation et traitement par la chaux sodée, un dégagement d'ammoniaque très-manifeste.

A la vérité, la transformation de l'acide prussique en ammoniaque et acide formique, qui est très-marquée, quand l'acide chlorhydrique se trouve en grand excès par rapport au cyanure de mercure, se présente encore même quand on prend les deux substances dans le rapport exact de leurs équivalents ; en effet, la réaction n'ayant lieu que d'une manière lente et successive, les premières portions d'acide cyanhydrique produit se trouvent nécessairement en présence d'une quantité considérable d'acide chlorhydrique, qui n'a pas encore subi de décomposition, et on conçoit par conséquent que pour ce motif, la quantité d'acide recueilli doive toujours être moindre que ne l'indique la théorie.

MM. Bussy et Buignet ont d'ailleurs fait des expériences, desquelles il résulte que la perte est la moindre, quand on emploie 1 équivalent de cyanure pour 1 équivalent d'acide contenant lui-même le tiers de son poids d'acide réel. Mais même dans ce dernier cas, on n'obtient que les 2/3 de la quantité théorique. Or, peut-on vraiment attribuer à la transformation en formiate d'ammoniaque un déficit si considérable, alors que les conditions de l'expérience étaient aussi peu favorables que possible à cette transformation ? MM. Bussy et Buignet ne le pensent pas. Les caractères étranges que j'ai cités tout à l'heure, comme se rapportant au résidu de l'opération, semblent évidemment accuser la présence du sel alembroth dans ce résidu. La question est par conséquent de savoir si la quantité de ce sel alembroth correspond aux 33 centièmes d'acide qui manquent. Or deux expériences tentées par les auteurs amènent à une conclusion complétement négative sur ce point. Dans la première ils ont traité le résidu par de la chaux sodée et ont recueilli l'ammoniaque qui s'en est dégagée. Dans la seconde ils ont isolé le sel alembroth, en traitant le résidu par de l'éther, qui a dissout tout le bichlorure de mercure, tandis que le sel Alembroth restait dans une couche aqueuse inférieure ; puis obtenant ce sel Alembroth par l'évaporation de sa dissolution, ils l'ont encore traité par de la chaux sodée, pour en recueillir

l'ammoniaque. Dans les deux cas, la quantité d'ammoniaque obtenue a été très-loin de représenter les 33 centièmes d'acide prussique qui avaient échappé au rendement, et s'est trouvée correspondre seulement à environ 2/100 de la quantité théorique totale. Donc, il est parfaitement évident que la transformation de l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque, et la production de sel alembroth qui en est la suite ne doit pas être invoquée comme la véritable cause du déficit observé dans le rendement du procédé Gay-Lussac. Celle-ci est ailleurs. Or, MM. Bussy et Buignet ont constaté que l'abondance de la vapeur aqueuse mettait un terme forcé à l'opération, bien avant que la totalité d'acide formé eût passé dans le récipient. Pour cela, ils ont démonté l'appareil, supprimé le tube à chlorure, et adapté à la cornue un ballon tubulé plongeant dans la glace. Ils sont rentrés, par cette disposition, dans les conditions ordinaires de l'appareil de Gea-Pessina. Le mélange a été distillé au bain de sable et à siccité en évitant soigneusement les projections. La température s'est élevée progressivement depuis 104 jusqu'à 110°. La distillation étant fractionnée, les auteurs ont pu s'assurer que la richesse allait en décroissant à mesure que l'opération approchait de son terme, et en réunissant tous les titres donnés par l'expérience, ils ont pu retrouver à très-peu de chose près les 31 centièmes d'acide prussique qui avaient primitivement échappé.

« Ainsi, dans le procédé Gay-Lussac, exécuté dans de bonnes conditions, la réaction est bien telle que l'indique la théorie, et c'est tout au plus si 2 centièmes d'acide cyanhydrique sont changés en sel ammoniacal pendant la réaction. Mais, au terme où la vapeur d'eau abonde dans le tube à chlorure, une portion très-considérable de l'acide existe encore dans le résidu, et s'y trouve retenue avec une énergie telle, qu'il faut une température de 110° et une distillation prolongée jusqu'à siccité pour l'en dégager complétement. L'agent de cette coercition singulière est le bichlorure de mercure, et je reviendrai plus bas avec détails sur la nature

de l'union que ce sel contracte avec l'acide prussique. Or, dans cet état de choses, le problème à résoudre était de trouver une substance capable de se combiner chimiquement avec le bichlorure, et d'annihiler en tout ou en partie sa propriété absorbante spéciale.

« Cette substance trouvée par MM. Bussy et Buignet, c'est le sel ammoniac. Deux appareils de Gay-Lussac, parfaitement semblables, et garnis identiquement, ont été préparés. On a ajouté dans le premier 1 équivalent de bichlorure de mercure, et dans le second 1 équivalent de sel ammoniac. Le fonctionnement des deux appareils a été arrêté, quand la vapeur d'eau, envahissant le tube à chlorure, menaçait de passer dans le récipient. Or, le premier appareil n'a donné en acide prussique que 53,7 pour 100 de la quantité théorique. Le second, 95 pour 100. Voilà, certes, deux résultats bien nets et bien concluants. Tandis que le sublimé corrosif abaisse le chiffre du rendement, le sel ammoniac l'élève au contraire dans un très-grand rapport, et telle est l'importance du résultat obtenu à l'aide de ce dernier sel, qu'elle ne peut s'expliquer que par une double action exercée à la fois sur le bichlorure et sur l'eau. C'est qu'en effet le sel ammoniac, en changeant en sel alembroth le sublimé corrosif, intervertit complétement les affinités de ce dernier sel à l'égard des deux liquides en présence. Non-seulement, il détruit l'affinité spéciale du bichlorure pour l'acide prussique, mais il fait naître un nouveau sel qui ayant plus d'affinité pour l'eau que le sublimé corrosif, retient ce liquide avec plus de force, et recule ainsi la limite où sa vapeur met un terme nécessaire à l'opération. »

On le voit, il était difficile d'imaginer, du procédé de Gay-Lussac, une modification plus simple présentant en même temps un ensemble d'effets plus élégants et plus radicalement avantageux.

Je dois ajouter que, s'il est vrai que la plus grande part dans ce résultat remarquable doive être rapportée à la production du sel

alembroth, il résulte pourtant des expériences de MM. Bussy et Buignet que le sel ammoniac a par lui-même, sur le phénomène, une action plus faible à la vérité que celle du sel alembroth, mais réelle néanmoins et incontestable. Distillant dans une première expérience une solution d'acide au dixième purement et simplement, et dans une seconde ajoutant à cette solution du sel ammoniac, ces messieurs ont vu que la présence de ce dernier sel avançait le point d'ébullition d'une façon notable et que, pour une température déterminée, il diminuait la proportion de vapeur aqueuse accompagnant l'acide cyanhydrique dans sa distillation.

Il résulte du résumé que je viens de faire, que la supériorité du procédé Pessina sur le procédé Gay-Lussac au point de vue du rendement n'existe plus : car j'ai déjà dit que le procédé Pessina, adapté à la préparation de l'acide anhydre, ne peut donner, dans les conditions les meilleures, que 88 pour 100 de la quantité théorique.

J'arrive au second grief imputé au procédé Gay-Lussac : je veux parler de son altérabilité prompte et considérable. MM. Bussy et Buignet se sont proposé de rechercher : 1° si réellement, comme on l'a cru jusqu'à eux, l'acide de Pessina est moins altérable que celui de Gay-Lussac ; 2° si cette moindre altérabilité dans le cas où elle existerait ne proviendrait pas de l'existence constante d'une certaine quantité d'eau dans l'acide de Pessina ; 3° sous quelle influence se développe l'altération et quels sont ses produits. Je rappellerai tout d'abord que, dans le procédé Pessina, l'action chimique s'établit entre équivalents de ferro-cyanure de potassium, et 12 équivalents d'acide sulfurique monohydraté. Elle donne lieu à 12 équiv. de sulfate de potasse, 12 équiv. d'acide cyanhydrique, et à un composé qui paraît être le même que celui qu'on obtient, quand on verse du cyanure jaune de potassium dans un protosel de fer
$7(FeCyK^2Cy^2)+12(So^3Ho)=12(Ko,So^3)+12(Hcy)+(K^2Cy^2Fe7Cy7)$.
Selon cette formule, 100 gram. de cyanure jaune doivent donner 21 gr. 9 d'acide prussique anhydre, et nous savons déjà que dans

les opérations les mieux conduites, on n'obtient que les 88 centièmes de cette quantité.

MM. Bussy et Buignet se sont assurés d'abord que l'acide médicinal, préparé avec l'acide de Pessina se conserve mieux que celui préparé avec l'acide de Gay-Lussac. Le fait est positif.

Mais, l'acide de Gay-Lussac, ayant existé à l'état anhydre au moment de sa préparation, ne peut-on pas admettre que la lumière a exercé sur lui une influence prédisposante spéciale, circonstance qui expliquerait la plus grande altérabilité du produit?

Pour élucider le fait, MM. Bussy et Buignet ont fait des expériences comparatives sur les deux acides obtenus anhydres tous deux. J'ai déjà indiqué la modification extrêmement simple qu'il suffisait d'apporter à l'appareil de Pessina, pour obtenir de l'acide anhydre. Les deux acides, ayant été reconnus parfaitement anhydres, ont été additionnés chacun de 9/10 d'eau; puis on les a soumis à l'insolation directe. Après cinq minutes, l'acide de Gay-Lussac est devenu jaunâtre, puis a viré au brun ; au bout d'une heure il était complétement brun, mais encore transparent. L'acide de Pessina est resté intact.

Après cette insolation d'une heure, les deux acides ont été placés dans un endroit complétement obscur. Or, le lendemain, l'acide de Gay-Lussac était trouble et parsemé de plaques noirâtres, tandis que l'acide de Pessina était aussi intact que la veille. Ce dernier a été maintenu dans l'obscurité, et il n'a commencé de se colorer en jaune qu'un mois après. Il a parcouru d'ailleurs dans sa décomposition les mêmes phases que l'acide de Gay-Lussac.

Les deux acides ne diffèrent donc réellement, que par le temps nécessaire pour que la transformation s'accomplisse, et l'acide de Pessina ne doit pas sa stabilité relative à l'influence de l'eau qu'il entraîne avec lui, dans le procédé ordinaire qui sert à le préparer.

Un fait très-important est celui-ci : c'est que l'acide de Gay-Lussac, ayant commencé de se décomposer sous l'influence des rayons solaires, a continué de lui-même dans l'obscurité. C'est là,

je le répète, un point fort intéressant pour les chimistes et les pharmaciens; car il conduit à concevoir comment l'acide prussique peut se décomposer en dehors de la lumière, sans que la lumière cesse d'être la cause de cette décomposition. Les expérimentateurs ajoutent du reste qu'un tube scellé contenant de l'acide de Gay-Lussac, n'ayant pas subi l'insolation directe, a conservé son contenu intact des semaines entières dans l'obscurité.

Quant à la nature chimique de la transformation, MM. Bussy et Buignet ont vu qu'au terme de l'altération, l'acide cyanhydrique avait complétement disparu des deux solutions, et chose remarquable, le cyanhydrate d'ammoniaque lui-même ne figurait pas parmi les produits de transformation.

En somme, les conclusions auxquelles arrivent les auteurs, touchant l'altérabilité de l'acide prussique en général, sont celles-ci :

« Quand la décomposition de l'acide a commencé sous l'influence de la lumière, elle se continue d'elle-même et très-rapidement dans l'obscurité.

« L'acide prussique peut-être exposé à la lumière un certain temps, sans que son apparence se modifie : mais, même dans ce cas, il subit une influence qui le prédispose à l'altération, et le rend plus facilement décomposable dans l'obscurité.

« A mesure que l'acide cyanhydrique médicinal se trouble et se colore, son titre s'affaiblit graduellement au bout d'un temps qui n'est pas très-long, on ne retrouve plus d'acide prussique ni libre, ni combiné. »

L'action coercitive exercée par le bichlorure de mercure sur l'acide cyanhydrique, dans le procédé de Gay-Lussac, offrait un caractère trop marqué de singularité et d'intérêt pour que MM. Bussy et Buignet n'essayassent pas de l'approfondir davantage, et n'en fissent pas l'objet de nouvelles expériences. C'est effectivement ce qui a eu lieu. Voici les faits les plus saillants qu'ils ont observés à ce sujet.

Quand on mêle du sublimé en poudre impalpable, et de l'acide

prussique anhydre, on n'observe aucun phénomène apparent, aucun signe d'affinité appréciable. Mais, avec l'intervention de l'eau, tout change. En prenant, par exemple, 3 grammes d'acide anhydre, 12 grammes d'eau et 15 grammes de sublimé, on voit le sel se dissoudre complétement et instantanément comme le sucre dans l'eau. En même temps la température s'élève de plus de 15°, circonstance d'autant plus remarquable qu'elle contraste avec le changement d'état du sel, qui devrait produire du froid en se dissolvant. Puis le liquide, qui, en l'absence du bichlorure, entrait en ébullition à 40°, ne bout plus après le mélange qu'à 55°. Il suit de là qu'en présence de l'eau, l'acide cyanhydrique et le bichlorure de mercure exercent l'un sur l'autre une action énergique qui se révèle ici par la dissolution immédiate du sel, par l'élévation de la température au moment du mélange, et par le retard apporté dans le point d'ébullition du liquide. Mais, quelle est la nature de cette action? Est-ce une action chimique réelle? Les expériences de MM. Bussy et Buignet prouvent que non; c'est une pure affinité de solution, ne donnant lieu à aucune combinaison chimique définie, assez analogue par exemple à l'affinité de l'eau pour l'alcool. Voici deux expériences qui rendent évidente l'assertion ci-dessus :

1° On a placé une solution limpide de bichlorure dans de l'acide prussique hydraté, sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'une seconde capsule contenant de la chaux vive. Au bout de trois semaines l'évaporation était terminée, et on constatait que le résidu, parfaitement sec, était constitué par du bichlorure, sans mélange de cyanure ou d'aucune autre substance.

2° Un mélange analogue d'acide prussique, de bichlorure et d'eau, étant introduit dans une petite cornue et distillé avec ménagement jusqu'à siccité, on a retrouvé dans les produits de la distillation la totalité de l'acide cyanhydrique introduit dans le mélange.

Cette action du bichlorure sur l'acide prussique est importante

à connaître, et elle rend un compte parfaitement exact de ce qui se passe dans la préparation de l'acide anhydre, par le procédé de Gay-Lussac.

Elle permet, en effet, de concevoir comment une portion très-considérable de cet acide peut rester captive au sein d'un liquide, d'où elle devrait normalement se dégager; comment le bichlorure peut se trouver dissous dans une quantité d'eau incomparablement plus faible que celle qu'il exige dans les cas ordinaires; comment enfin le sel ammoniac, ajouté aux éléments de la préparation, peut détruire cette affinité spéciale par la formation du sel alembroth, et permettre ainsi d'obtenir la presque totalité de l'acide prussique indiquée par la théorie.

Je dois faire ici une remarque relative à la manière dont certains professeurs considèrent le rôle du sel ammoniac. Voici ce que j'ai entendu professer une fois dans un cours. Vu la grande affinité du cyanure de mercure pour les chlorures, bromures, la moitié seulement du sel mis en œuvre dans le procédé Gay-Lussac est décomposée, et la décomposition s'arrête dès qu'il s'est formé une dose de bichlorure suffisante pour faire un sel double avec le cyanure qui reste, de telle sorte que la moitié environ du cyanure en expérience reste indécomposée; de là le déficit en acide prussique. Maintenant, vient-on à ajouter du sel ammoniac, ce dernier sel s'unissant au bichlorure de mercure à mesure de sa production, satisfait son affinité, et permet ainsi au cyanure de mercure d'être complétement décomposé.

A la vérité, cette réaction serait possible; car M. Poggiale a reconnu, déjà depuis assez longtemps, que le cyanure de mercure, en présence du sublimé, forme une combinaison de chlorocyanure $HgCyHgCl$; mais néanmoins ce n'est point ainsi que les choses se passent. Le cyanure est entièrement décomposé, et la preuve c'est qu'on n'en retrouve pas dans le résidu de l'opération si bien analysé par MM. Bussy et Buignet. J'ai donné plus haut la teneur de cette analyse. Le bichlorure résultant de la réaction complète du

cyanure, retient, ainsi que je l'ai déjà dit, par affinité de solution, une bonne partie de l'acide prussique. Je me suis étendu assez longuement sur ces faits pour qu'il soit inutile d'y revenir. Par conséquent, il reste parfaitement démontré que le sel ammoniac substitue son affinité pour le bichlorure, non point à celle du cyanure, mais à celle de l'acide prussique hydraté. Je ne disconviens pas que cette dernière conclusion paraisse tout d'abord moins scientifique que la première; mais il est certain qu'elle est la seule vraie : ceci ressort clairement des expériences aussi consciencieuses que multipliées de MM. Bussy et Buignet.

L'affinité si singulière de l'acide cyanhydrique pour le bichlorure est pourtant assez puissante pour déterminer par simple contact, à froid, la transformation du protochlorure de mercure en sublimé. C'est ce qu'on peut facilement constater en versant sur du protochlorure une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique. Le sel, primitivement blanc, prend immédiatement une couleur grise, due à la précipitation d'une portion du mercure à l'état métallique, et il se forme une quantité proportionnelle de bichlorure de mercure.

La transformation du protochlorure est remarquable en ce qu'elle n'est liée à la production d'aucun composé cyanique de ce métal, contrairement à ce qui a été admis jusqu'ici. Ainsi, on avait pensé, et cette idée était parfaitement naturelle, que dans les empoisonnements survenus par le mélange d'une émulsion d'amandes amères et de calomel, la substance toxique était du cyanure de mercure. Or ceci est une erreur : le poison était du sublimé et non pas du cyanure. MM. Bussy et Buignet ont vu que dans ces circonstances il s'opère un simple dédoublement du protochlorure en bichlorure et en mercure métallique, dédoublement dû à l'affinité prochaine de l'acide prussique pour le bichlorure. On sait d'ailleurs depuis longtemps qu'un phénomène identique a lieu lorsqu'on traite le calomel par l'acide chlorhydrique à chaud ou par certains chlorures alcalins. Ici encore, il y a uni-

quement transformation du calomel en bichlorure et mercure métallique.

Un résultat fort singulier, c'est que, tandis que la dissolution aqueuse d'acide prussique exerce une action instantanée si manifeste sur le protochlorure, l'acide anhydre n'a, au contraire, aucune espèce d'action sur ce sel. Met-on en présence les deux substances dans un petit tube d'essai, rien n'apparaît; mais vient-on à ajouter quelques gouttes d'eau, la réaction se produit immédiatement, et la teinte grise survient. On connaît bien d'autres réactions qui ont besoin d'eau pour s'effectuer sans qu'on puisse très-bien expliquer toujours le rôle de cette eau. Mais, ce qu'il y a de particulièrement remarquable en ce qui concerne l'acide prussique, c'est que cet acide qui a besoin d'eau pour agir sur les deux chlorures de mercure, agit à l'état anhydre et avec une très-grande énergie sur certains oxydes métalliques, notamment sur le bioxyde de mercure.

MM. Bussy et Buignet se sont assurés que l'affinité de l'acide prussique pour le bichlorure de mercure ne constituait pas un fait isolé, et ils ont reconnu à un assez grand nombre, non-seulement de sels, mais même de substances diverses, tels que sucre cristallisé, acides tartrique et citrique, qu'ils ont examinés à ce point de vue, la propriété d'agir sur l'acide prussique hydraté. Certaines de ces substances ont, comme le sublimé corrosif, la faculté de retarder le point d'ébullition de la solution prussique; mais le plus grand nombre agissent au contraire d'une manière inverse, en augmentant la tension de vapeur de cette même dissolution. L'effet produit dans l'un ou l'autre sens est, d'ailleurs, le résultat combiné de l'affinité du sel ajouté, pour l'eau d'une part, et pour l'acide cyanhydrique de l'autre. Ainsi, les sels qui produisent le maximum d'effet dans l'un ou l'autre sens, sont ceux qui présentent pour les deux liquides les affinités les plus opposées; le chlorure de calcium, par exemple, qui a pour l'eau une si grande affinité, en a une très-faible pour l'acide prussique;

aussi est-il de tous ceux examinés par MM. Bussy et Buignet, celui qui élève le plus la tension de vapeur du mélange. Le sublimé corrosif, au contraire, qui n'a qu'une très-faible affinité pour l'eau, et en possède une très-grande pour l'acide cyanhydrique, est de tous les sels examinés celui qui abaisse le plus cette même tension de vapeur. Cette circonstance explique encore comment certains corps qui ont une grande affinité pour l'eau, comme le nitrate d'ammoniaque, diminuent la tension de vapeur du mélange cyanhydrique, tandis que d'autres, qui n'ont pour l'eau qu'une affinité excessivement faible, comme l'acétate de plomb, augmentent au contraire la tension de vapeur de ce même mélange. C'est que le nitrate d'ammoniaque a pour l'acide cyanhydrique une affinité encore plus grande que pour l'eau, et que l'acétate de plomb a encore moins d'affinité pour l'acide prussique que pour l'eau.

«Dans certains cas, l'action exercée par le sel sur la dissolution prussique, peut aller jusqu'à séparer l'acide sous forme de couche surnageante : le fait s'est passé pour le chlorure de calcium anhydre, par exemple, et quelques autres. Cette couche peut d'ailleurs renfermer des proportions très-variables d'eau et d'acide, et la quantité d'acide ainsi séparée n'est nullement en rapport avec l'affinité du sel ajouté pour l'eau.»

MM. Bussy et Buignet ont encore observé bien d'autres faits intéressants touchant l'acide cyanhydrique. Les limites que je suis forcé de m'imposer ici m'empêchent de les rapporter. Il est pourtant une observation dont l'acide prussique a été pour ainsi dire le point de départ, et qui est tellement nouvelle, et tellement remarquable, que je ne peux pas ne pas la reproduire. Il s'agit de la production du froid amené par le mélange de deux liquides ne contenant ni sel ni autre substance en dissolution.

Jusqu'au travail des deux savants professeurs de l'Ecole de pharmacie, on ne connaissait que les mélanges de solides et de liquides qui fussent susceptibles de produire du froid. MM. Bussy

et Buignet ont signalé le premier exemple d'un abaissement notable de température, produit par le mélange de deux liquides, et c'est l'acide prussique additionné d'eau qui a fourni cet exemple. Cette production de froid était d'ailleurs doublement remarquable; car, outre qu'elle prenait sa source dans le mélange de deux liquides, elle coïncidait encore avec la contraction de volume de ce mélange. Ainsi, loin d'être accompagné d'un changement d'état, d'une augmentation de volume auxquels on puisse rapporter la perte de chaleur observée, le refroidissement en question s'opère au milieu des circonstances les plus propres, en apparence au moins, à développer de la chaleur.

En effet, le mélange à poids égaux, qui est celui pour lequel les auteurs ont obtenu le maximum de froid, offre à considérer : 1° une affinité chimique entre les deux liquides, affinité qui, sans être énergique, est accusée pourtant d'une manière positive, par la perte de tension que présente ce mélange, lorsque l'on compare son point d'ébullition ou la force élastique de sa vapeur à celle des corps qui le constituent; 2° une contraction de volume de 6 pour 100 environ, condition qui elle-même est de nature à provoquer une production de chaleur. Les auteurs, en présence de cette singulière coïncidence de la contraction du volume et de l'abaissement de la température, sans changement d'état apparent (fait en opposition avec l'observation générale qui montre que toute contraction de volume est accompagnée d'une élévation de température, de même que toute dilatation donne lieu à une production de froid), ont supposé que cette anomalie dépend d'une modification dans l'état moléculaire de l'acide cyanhydrique en présence de l'eau, modification encore inconnue. Cette supposition est légitimée d'ailleurs par l'excessive mobilité et l'instabilité générale des composés cyaniques.

A la suite de l'observation remarquable que je viens de rapporter, MM. Bussy et Buignet instituèrent un grand nombre d'expé-

riences dans le même sens sur différents liquides, et voici les conclusions générales auxquelles ils sont arrivés.

« Quand on mêle deux liquides susceptibles de se dissoudre en toutes proportions, on observe constamment un changement thermométrique au moment du mélange : tantôt la température s'élève, tantôt elle s'abaisse.

L'effet observé est toujours la résultante de deux causes agissant simultanément et en sens opposé dans tous les mélanges : l'une, l'affinité, qui s'exerce entre les molécules hétérogènes, et qui produit de la chaleur; l'autre, la diffusion, qui consiste dans le mouvement que les molécules homogènes sont forcées d'accomplir pour se répartir dans toute la masse, et qui détermine une production de froid.

Lorsque les deux liquides que l'on mêle n'ont l'un pour l'autre qu'une faible affinité, les effets de la diffusion deviennent alors très-sensibles, et leur prédominance se trouve nettement accusée par un abaissement de température.

L'élévation ou l'abaissement de température ne varient pas seulement selon la nature des liquides sur lesquels on opère, ils varient également pour un même mélange, selon la proportion relative des deux éléments qui le constituent.

L'influence des proportions relatives peut aller jusqu'à changer complétement le sens de l'effet thermométrique, de manière à produire, avec les mêmes liquides, tantôt de la chaleur et tantôt du froid. 5 équivalents d'alcool mêlés à 1 équivalent de chloroforme donnent lieu à une élévation de température de 4°,5. 5 équivalents de chloroforme mêlés à 1 équivalent d'alcool produisent au contraire un abaissement de 2°,6.

En même temps qu'ils éprouvent un changement de température par le fait de leur mélange, les liquides éprouvent aussi un changement de volume. Il y a tantôt dilatation, tantôt contraction. Il n'existe pas de relation apparente entre les changements de volume et les changements de température. Il y a des mélanges

qui se contractent en produisant de la chaleur, comme il y en a d'autres qui se contractent en produisant du froid. »

J'aborde maintenant le titrage de l'acide prussique. Voici quel est son but et en quoi il consiste.

Étant donnée une solution prussique de richesse inconnue, il s'agit de rechercher quelle est la quantité pondérale d'acide anhydre existant dans cette solution.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour effectuer cette recherche. Je citerai les quatre principales.

L'une des premières connues, et des plus simples, consiste à verser dans un verre contenant un excès d'une dissolution étendue de nitrate d'argent un poids donné, 1 gramme par exemple, de la dissolution prussique à évaluer. On recueille le cyanure d'argent qui s'est déposé; on le lave, on le sèche, et de son poids, par un simple calcul d'équivalents, on conclut au poids d'acide anhydre contenu dans la solution en expérience.

Les trois autres méthodes qu'il me reste à décrire sont des méthodes volumétriques; elles sont dues à MM. Liebig, Buignet et Gélis.

Le procédé fort élégant de M. Liebig est fondé sur ce fait que, lorsqu'on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de cyanure de potassium additionnée d'un peu de chlorure de sodium, le chlore ne s'empare de l'argent que lorsque la moitié du cyanogène est passée elle-même à l'état de cyanure d'argent, résultat qu'il est facile d'apprécier; car, à mesure que le cyanure d'argent prend naissance, il se combine à équivalents égaux avec le cyanure de potassium pour former un sel double soluble.

Dès que la totalité du cyanure de potassium est engagée dans cette combinaison, 1 goutte de solution de nitrate d'argent, ajoutée en plus, fait naître un précipité persistant de chlorure d'argent. On sait, par le calcul des équivalents, que, dans la réaction actuelle, 3,13 parties en poids d'azotate d'argent correspondent à une partie d'acide prussique pur. Partant de cette donnée, on

fait une liqueur titrée d'azotate d'argent, en dissolvant 3 gr. 13 de ce sel dans 100 grammes d'eau distillée. Chaque centimètre cube de cette liqueur contient par conséquent 0,0313 dix milligrammes de nitrate d'argent, et correspond à 1 centigramme d'acide cyanhydrique pur.

Veut-on maintenant, à l'aide du procédé Liebig, évaluer la richesse d'une solution prussique? Voici comment on agit : on fait dissoudre dans 8 ou 10 gr. d'eau distillée 0 gr. 10 de potasse caustique pure; on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution de sel marin, et on y verse enfin 0 gr. 10 de la solution prussique à évaluer. On agite, pour mélanger le tout, bien exactement ; puis on verse dans ce liquide, au moyen d'une burette, la dissolution titrée du nitrate argentique. La burette a une capacité de 10 centimètres cubes, et est divisée en cent divisions. Donc chaque centimètre cube est lui-même représenté par dix divisions. Or, nous savons déjà que 1 centimètre cube de solution normale repond à 0 gr. 01 d'acide cyanhydrique pur. Donc 1/10 de centimètre cube correspondra à 0,01/10 ou à 0 gr. 001 milligr. d'acide anhydre, et par conséquent l'emploi d'une division de la burette indiquera la présence de 0 gr. 001 milligr. d'acide prussique anhydre dans la dissolution inconnue.

La théorie du procédé Buignet est absolument la même que celle du procédé Liebig. M. Buignet est parti de ce fait : lorsque dans une solution de cyanhydrate d'ammoniaque, on verse une dissolution de sulfate de cuivre, il se forme du cyanure de cuivre qui, s'unissant à mesure de sa formation au cyanure d'ammonium, constitue un sel double soluble à équivalents égaux. Mais, dès que la totalité du cyanure d'ammonium se trouve engagée dans la combinaison ci-dessus, une goutte de solution cuivrique ajoutée en plus, rencontrant l'ammoniaque libre dans la liqueur, communique à cette dernière une teinte bleue caractéristique (bleu céleste) et persistante.

On sait au moyen des équivalents que 2, 3 parties en poids de

sulfate de cuivre correspondent à 1 partie d'acide prussique pur. Cela posé, on prépare d'abord une liqueur normale en faisant dissoudre 23 gr. de sulfate de cuivre dans 1 litre d'eau distillée. 1 centimètre cube de cette dissolution contient par conséquent 0 gr. 023 milligr. de sulfate de cuivre, lesquels correspondent à 0 gr. 01 d'acide prussique pur. La burette étant analogue à celle du procédé précédent, chacune de ses divisions représente 23 dix milligrammes de sulfate de cuivre et par conséquent répond à 1 milligr. d'acide prussique pur.

Pour expérimenter à l'aide de ce procédé, on prend un volume connu de la liqueur à évaluer; on y ajoute un excès d'ammoniaque, et à l'aide de la burette, on fait tomber peu à peu dans le mélange la solution titrée de sulfate de cuivre. Dès que la couleur bleue devient persistante, on lit sur la burette le nombre de divisions employé, et on sait ainsi immédiatement en milligrammes le poids d'acide prussique anhydre existant dans la dissolution.

Le procédé de M. Buignet, quoique fort délicat et susceptible de résultats excellents entre des mains exercées, présente un petit inconvenient qui est celui-ci : Vers la fin de l'opération, la réaction ne s'opère plus aussi nettement que dans le principe, et le moment décisif est difficile à saisir. Aussi M. Baudrimont, le savant agrégé de cette école, donne-t-il la préférence au procédé Gélis, le plus expéditif et le plus sensible de tous d'après lui. Voici les faits sur lesquels repose ce procédé :

Lorsque, dans une solution d'acide prussique, ou même d'un cyanure alcalin, additionnée de quelques gouttes d'eau amidonnée, on verse une liqueur iodée, il se fait de l'iodure de cyanogène, et en même temps, suivant le cas, de l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin, et l'iode ne se porte sur l'amidon que lorsque la totalité du cyanogène a subi la réaction précédente, de telle sorte que les nouvelles combinaisons étant d'ailleurs solubles et incolores, on peut très-facilement saisir le moment précis où la réaction est achevée, par la manifestation de la couleur bleue.

On prépare une solution titrée d'iode dans de l'eau iodurée, et on agit par la suite suivant une marche tout à fait identique à celle que j'ai déjà exposée pour les méthodes précédentes.

Je n'y reviens donc pas.

Il s'agit maintenant, étant donnée la quantité pondérale d'acide anhydre contenue dans telle solution, de ramener cette même solution à ne contenir que le dixième de son volume d'acide, selon la prescription du Codex. On commence par chercher le titre volumétrique de la solution proposée, c'est-à-dire le volume d'acide anhydre correspondant au poids déjà connu. Ceci est très-facile : car on sait que la densité de l'acide prussique anhydre vers 10° est 0,705. Ce volume d'acide anhydre étant connu, rien de plus simple que de transformer la dissolution en acide médicinal. Pour cela, on lui ajoute un volume d'eau, précisément représenté par le produit du volume total de la solution, multiplié par le titre volumétrique trouvé, moins 1 unité. Je prends un exemple : Voici une dissolution prussique que je veux rendre médicinale, je viens, par l'une des quatre méthodes signalées plus haut, d'évaluer son titre pondéral. Je sais ainsi que cette solution du volume total de 104 centimètres cubes par exemple, contient, je suppose, 50 gr. 96 d'acide prussique anhydre. Je cherche à quel volume correspondent ces 50 gr. 96, et je trouve 72,8 centim. cubes. $\frac{50,96}{0,70}=72,8$. De là je tire le titre volumétrique au 10e qui est 7. Donc ma dissolution prussique renferme les 7 dixièmes de son volume d'acide anhydre. Elle est par conséquent 6 fois trop chargée. Il est dès lors évident que, pour la ramener à ne contenir qu'un dixième, je dois lui ajouter 6 fois son propre volume d'eau. $104 \times 6 = 624$. $624 \times 104 = 728$.

728 centimètres cubes, tel sera donc le volume définitif de ma dissolution, et elle sera bien ramenée au 10e, puisque nous savons déjà qu'elle renferme 72,8 centimètres cubes d'acide anhydre.

Je vais terminer cette étude sommaire de l'acide cyanhydrique, par l'exposé bref et rapide de son histoire toxicologique.

2° *Examen toxicologique.*

« L'acide cyanhydrique, en raison de la difficulté qu'on a de se le procurer, ne sert que rarement à l'état de pureté, et surtout anhydre, à la consommation soit de l'homicide, soit du suicide. Les criminels qui le recherchent dans ce but, ou les imprudents qui sont victimes de ses terribles effets, le rencontrent d'habitude dans certains végétaux, et ceux-ci appartiennent presque tous à la famille des rosacées. Par une sorte d'antithèse naturelle, qui n'est pas aussi rare chez les plantes qu'on a bien voulu le dire, cette famille, dont les fleurs et les fruits sont en général si suaves, possède le monopole, presque exclusif, du poison le plus redoutable de tous.

« Bien plus, c'est ordinairement dans les rosacées alimentaires, les drupacées et les amygdalées, que l'élément toxique apparaît, à côté même de l'aliment. Il me suffira de citer les amandes amères, celles des noyaux de pêches, de cerises, de prunes, etc. Les feuilles de certaines de ces plantes, surtout celles du cerasus lauro-cerasus ou laurier-cerise, du pêcher, et les fleurs de quelques-unes, notamment celles de ce dernier arbre, contiennent de l'acide cyanhydrique, ou les éléments propres à sa formation, et peuvent être l'occasion des plus graves accidents. On admet généralement que ces parties végétales ne contiennent que les éléments, de l'acide prussique, lequel, pour se développer, nécessite certaines conditions, telles que la présence de l'eau, et le fait est hors de doute pour les amandes amères et les feuilles de laurier-cerise. » (1)

Les effets toxiques des amandes amères, prises à dose un peu

(1) M. Payen a rencontré de l'acide cyanhydrique tout formé dans le manioc amer, de la famille des euphorbiacées.

forte, étaient parfaitement connus de Dioscoride, de Matthiole, etc. Mais la nature même des éléments vénéneux restait ignorée. En 1782, Scheele découvrit l'acide cyanhydrique. En 1803, l'essence d'amandes amères fut trouvée par Martrès, et on sut distinguer désormais dans le produit de la distillation à l'eau, des amandes amères, d'une part de l'acide prussique, et d'autre part une huile plus pesante que l'eau, *très-âcre*, *très-amère*, à laquelle le liquide distillé devait son apparence laiteuse. — M. Guibourt annonça le premier que l'acide prussique et l'huile volatile retirés des amandes amères par la distillation étaient dus à la réaction de l'eau sur quelques-uns des principes de ces dernières. Le fait fut constaté par MM. Robiquet et Boutron ; ces savants démontrèrent que le marc d'amandes amères, épuisé d'huile douce, et traité par l'alcool, n'était plus apte à développer l'odeur prussique par l'action de l'eau. La teinture alcoolique contenait une matière blanche, cristallisable, azotée, que les auteurs appelèrent amygdaline. MM. Wœhler et Liebig, dans leur mémorable travail sur l'hydrure de benzoyle ou essence d'amandes amères, prouvèrent que c'est ce dernier corps, l'amygdaline qui, sous l'influence d'une matière spéciale, l'émulsine (1), agissant sur lui à la manière d'un ferment, et avec l'intermède de l'eau, se convertit en acide cyanhydrique, et essence d'amandes amères. Les deux célèbres auteurs allemands virent aussi, qu'en outre des deux corps précédents, du sucre prend encore naissance, car l'amygdaline est un glucoside.

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AZO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + HC^2AZ + 2(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

(1) Plus tard, Robiquet isola le ferment des amandes amères ; il reconnut que c'est une matière azotée, analogue à l'albumine, sans être cependant identique avec elle, soluble dans l'eau et susceptible d'être entraînée par ce dernier véhicule du tourteau d'amandes déjà épuisé par l'alcool. Il l'appela *synaptase*.

En jetant les yeux sur cette réaction, on conçoit facilement les propriétés vénéneuses, soit de l'eau distillée, soit de l'essence d'amandes amères, ou de leurs analogues, telles que laurier-cerise, etc. Ces préparations doivent évidemment leur activité plus ou moins considérable à leur richesse, plus ou moins grande elle-même, en acide cyanhydrique. Aussi était-il permis de penser à *priori*, qu'en débarrassant les produits de leur acide cyanhydrique, on atténuerait leur énergie toxique; et d'autant plus complétement que la purification serait plus parfaite. C'est ce que l'expérience a démontré. Ainsi M. Mitscherlish affirme que l'essence d'amandes amères, parfaitement purifiée, ne possède plus de propriétés toxiques. Son action est simplement irritante, analogue à celle d'autres huiles essentielles. Or, cette innocuité, après rectification complète, a été niée par Soubeiran et un grand nombre d'autres auteurs, qui soutiennent que, même purifiée, l'essence en question continue toujours d'être un poison redoutable. Toute la question me semble résider ici dans le fait de la purification (j'ignore de quel procédé s'est servi M. Mitscherlish), et il paraît infiniment probable que, toutes les fois que l'essence rectifiée s'est montrée vénéneuse, c'est que la rectification (1) avait été mal faite. Ce qui me fait pencher vers cette opinion, c'est d'abord la grande autorité dans la matière de l'illustre savant dont elle émane, et en second lieu ce fait que l'action de l'huile d'amandes amères est en tous points semblable à celle de l'acide cyanhydrique, à l'intensité près, ce qui se conçoit d'ailleurs fort bien, puisque d'un volume donné d'essence non rectifiée, une partie seulement est constituée par ce même acide.

---

(1) Whoeler et Liebig conseillent le procédé suivant : on agite l'huile essentielle avec de l'hydrate de chaux, puis avec une dissolution de chlorure de fer, et on la distille de nouveau. On la prive ainsi d'acides prussique et benzoïque. Enfin, si on la veut absolument pure et exempte d'eau, on lui fait subir une dernière distillation sur la chaux en poudre.

L'opinion si généralement accréditée que l'essence dont je m'occupe en ce moment est vénéneuse par elle-même, s'explique d'ailleurs assez bien par l'affinité très-énergique que l'acide prussique possède pour elle, affinité qui doit retenir une certaine dose d'acide, lorsque la rectification s'effectue dans de mauvaises conditions, et dans tous les cas rendre fort difficile son départ total.

Cette grande tendance de l'acide prussique et de l'essence à se réunir est évidente dans plusieurs occasions. Elle se manifeste clairement pendant la distillation à l'eau des amandes amères. Dans cette opération, les produits qui se condensent les premiers sont limpides, tandis que ceux qui les suivent ont une teinte laiteuse plus ou moins prononcée, et pourtant l'huile abonde beaucoup plus dans les premiers que dans les seconds; c'est qu'elle est primitivement accompagnée d'une plus grande quantité d'acide cyanhydrique qui s'unit à elle et favorise sa dissolution dans l'eau. Puis l'arrivée d'acide diminuant, l'huile devient moins soluble et louchit la liqueur. La preuve que la majeure partie de l'acide prussique formé dans l'opération reste unie à l'huile, c'est qu'on se préoccupe en pharmacie d'enlever surtout ce dernier corps du produit distillé. On sépare d'abord par décantation l'eau distillée de la plus grande partie d'essence qui occupe le fond; on passe ensuite cette eau distillée à travers un filtre mouillé qui retient l'huile encore en suspension dans le liquide. L'eau distillée ne contient plus ensuite en essence que celle qui est dissoute, c'est-à-dire le trentième environ de son poids et constitue un médicament dont l'activité, bien que considérable, n'est pourtant plus exagérée. Il est certes évident que la très-grande majorité de l'acide cyanhydrique a été entraînée par l'huile; car, s'il n'en était point ainsi, l'eau distillée serait encore un poison des plus redoutables, même à fort petite dose.

Enfin, sous certaines influences, l'acide prussique et l'essence sont susceptibles de former une véritable combinaison chimique, comme l'a démontré M. Voelckel. Ce chimiste a vu que quand on

mélange de l'eau distillée d'amandes amères avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore la liqueur au-dessous de 100°, il se forme une huile jaunâtre, qui a pour formule $HC^2Az,C^{14}H^6O^2$. Cette huile est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est 1,124. Une température de 170° la décompose en acide cyanhydrique et en essence d'amandes amères.

Les eaux distillées d'amandes amères, de laurier-cerise, ne sont pas d'un emploi très-sûr; car elles s'altèrent avec le temps, et peuvent d'ailleurs, suivant un assez grand nombre de circonstances, contenir des quantités variables d'acide prussique. Ceci est surtout vrai pour les feuilles de laurier-cerise qui donnent, au moins à Paris, bien plus d'huile et d'acide vers les mois de juillet et août que dans toute autre saison de l'année. M. Lepage, de Gisors, a reconnu que la dessiccation de ces feuilles en faisait disparaître toute l'essence et tout l'acide; elles ne conservent plus dans ce dernier cas que le principe, dont les propriétés sont analogues à celles de l'amygdaline, c'est-à-dire qui mis en contact avec l'émulsine peut être changé en huile volatile et acide cyanhydrique. Aussi, MM. Wœlher et Liebig ont-ils proposé une formule dont l'exécution extemporanée est susceptible de fournir une liqueur cyanique de richesse fixe et connue. Leur mixture qui est préparée avec 1 gramme d'amygdaline, 8 grammes d'amandes douces et une quantité suffisante d'eau, renferme 5 centigrammes d'acide prussique anhydre (47 centigrammes d'acide médicinal), et 16 centigrammes d'essence d'amandes amères.

Un fait assez remarquable est celui-ci : la réaction dont j'ai donné plus haut la formule, et qui représente la transformation de l'amygdaline avec l'aide des deux molécules d'eau qu'elle a fixées, en acide prussique, essence d'amandes amères et glucose, cette réaction, dis-je, ne peut s'effectuer en présence de l'alcool ou des acides ; car ces corps paralysent l'action de l'émulsine sur l'amyg-

daline. Je rapporterai à ce sujet quelques expériences physiologiques assez curieuses.

MM. Whoeler et Frerichs ont avancé que l'amygdaline introduite dans l'estomac, produit une faible quantité d'acide cyanhydrique. Le dédoublement serait donc amené ici par quelque matière contenue dans cet organe, et jouant le rôle de l'émulsine. Mais ce fait serait formellement contredit par les expériences de M. Cl. Bernard qui, même en introduisant de la synaptase, n'a pas obtenu d'acide prussique, grâce à la présence du suc gastrique qui aurait enrayé son action. M. Cl. Bernard prit deux jeunes chiens à jeun, fit la section des nerfs pneumogastriques sur l'un d'eux, ingéra dans l'estomac de ces animaux une même dose de synaptase, et une demi-heure après, il administra de l'amygdaline.

Le chien qui avait les pneumogastriques coupés, et chez lequel, par conséquent, la sécrétion du suc gastrique était arrêtée, mourut au bout de peu de temps avec tous les symptômes d'un empoisonnement par l'acide cyanhydrique, tandis que son compagnon chez lequel la sécrétion du suc gastrique avait continué, vécut sans éprouver d'accidents sensibles. Or, il faut bien avouer qu'il est très-difficile de concilier ce fait avec l'observation malheureusement trop fréquente d'empoisonnements causés, surtout chez les jeunes enfants sans expérience, par l'ingestion de semences de pêcher ou de cerisier. N'était le grand nom sous lequel s'abrite cette expérience, j'hésiterais fort à y croire. Quoi qu'il en soit, pour que la vérité de l'assertion de M. Cl. Bernard puisse coexister avec les empoisonnements dont je viens de parler, et qui sont, eux, incontestables, il faut admettre que l'acide prussique a pris naissance dès le passage des amandes dans la bouche, opinion d'ailleurs parfaitement soutenable, puisqu'il suffit de frotter le blanc d'une amande douce humide avec de l'amygdaline pour sentir immédiatement une odeur prussique assez vive. S'il en était ainsi, et surtout si les amandes étaient longtemps mâchées avant que d'être

avalées, l'intoxication n'aurait plus rien de surprenant, même en admettant que le suc gastrique s'oppose au développement du poison; car, dans la bouche même, une certaine quantité d'acide prussique pourrait être entraînée par l'air inspiré, et celle-ci, vu son mode d'absorption, serait susceptible d'effets encore bien plus prompts et bien plus terribles.

Lausanna a émis, sur l'influence du suc gastrique dans les cas analogues à ceux dont je m'occupe en ce moment, une opinion qui me paraît extrêmement hasardée, et que je ne rapporte que pour mémoire. D'après lui, le suc gastrique, qui, au sein de l'estomac, paralyse l'influence de l'émulsine, comme semble l'attester l'expérience de M. Cl. Bernard, agit tout autrement, quand l'expérience se passe hors du viscère, dans un vase, par exemple, servant à une digestion artificielle. La nature du milieu aurait donc ici la plus grande influence.

Il est au moins bizarre que le suc gastrique qui, dans cette circonstance, conserve tous ses caractères chimiques et physiologiques, puisqu'il continue son action dissociatrice sur les aliments en présence, perde justement le pouvoir d'enrayer les effets de la synaptase.

Je vais rapidement énumérer les symptômes de l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique, les moyens de combattre son influence si délétère, enfin les altérations qu'il détermine dans l'économie. Je passerai ensuite à la question médico-légale proprement dite.

« Lorsque l'acide est anhydre ou extrêmement concentré, serait-il absorbé à dose même très-minime, l'effet est presque foudroyant. La victime s'affaisse, tombe sur le côté, manifeste ensuite quelques convulsions tétaniques, et après cinq ou six profondes expirations entremêlées elles-mêmes d'arrêts plus ou moins prolongés de l'acte respiratoire, elle tombe dans une sorte de coma se terminant très-rapidement par la mort. Les mêmes accidents suivent l'inspiration des vapeurs prussiques. On présume que telle

fut la cause de la mort de Scheele. Robiquet, Devergie en ont éprouvé les effets les plus graves. Enfin, beaucoup d'autres personnages plus obscurs ont subi à des degrés divers les terribles atteintes du gaz prussique inspiré.

« Lorsque l'acide est étendu et qu'il n'en est pénétré qu'une faible dose dans l'économie, on voit les convulsions se continuer pendant un temps variable, au terme duquel le sentiment revient peu à peu. Une grande faiblesse, une sorte de brisement général succèdent à cet état, et le malade revient à la santé. Le rétablissement serait lent d'après certains auteurs (Tardieu), rapide suivant d'autres (Galtier). Il est remarquable que, dans l'empoisonnement par les cyaniques, les yeux sont la plupart du temps saillants et très-brillants. A proprement parler, il n'existe pas de contre-poison de l'acide cyanhydrique, de spécifique propre à annihiler son action. Néanmoins, quand le poison est peu concentré et en minime quantité, et qu'on intervient dès le début, les soins peuvent n'être pas sans efficacité. Un des meilleurs moyens, dû au Dr Herbst, consiste dans des affusions d'eau très-froide sur la tête, et le long de la colonne vertébrale. M. le Dr Noulet, professeur de matière médicale à l'École de médecine de Toulouse, alors qu'il était interne à l'Hôtel-Dieu de cette ville, a usé quatre ou cinq fois de ce moyen dans un seul été, et avec plein succès. Il a pu ainsi rappeler à la vie des enfants empoisonnés par l'ingestion de semences de pêcher. Les stimulants, tels que l'ammoniaque, l'eau chlorée, inspirées avec prudence, les révulsifs intestinaux, une forte infusion de café, ont souvent été utiles. Je ferai remarquer, en passant, que le rôle de l'ammoniaque est ici purement stimulant; le cyanhydrate d'ammoniaque est lui-même un poison violent. »

Les symptômes déjà décrits, et le traitement qui précède, indiquent assez que l'acide cyanhydrique est un hyposthénisant, c'est-à-dire qu'il détermine la mort, par extinction, par affaissement. Les symptômes convulsifs ou tétaniques, les troubles nerveux pa-

raissent plutôt dépendre d'une perturbation de l'innervation que d'une véritable excitation.

Voici maintenant ce qu'on observe de plus saillant, à l'autopsie.

Le cadavre offre une rigidité considérable, et beaucoup plus prolongée qu'à l'ordinaire. L'un des caractères les plus infaillibles, quoiqu'il soit simplement organoleptique, est l'odeur d'amandes amères, qui s'exhale surtout des organes internes, et notamment de l'estomac. Dans certains cas, elle acquiert une telle force, qu'elle est presque insupportable. Le cervau et les vaisseaux encéphaliques, la moelle épinière, les poumons, les viscères abdominaux et la muqueuse gastro-intestinale, sont plus ou moins congestionnés. Le cœur est flasque.

Magendie et plusieurs autres auteurs pensaient que le poison cyanique tuait en détruisant l'irritabilité du cœur, se fondant sur ce que, chez les animaux morts sous son influence, cet organe, ainsi que les muscles volontaires, ne se contractent pas par les stimulants du galvanisme; mais ces résultats n'ont point été constatés par Coullon avec l'acide étendu, et seraient variables d'après Christison.

Quoi qu'il en soit, le sang est le plus souvent épais, mais non coagulé, et d'un noir bleuâtre, suivant Hufeland. Parfois, on l'a vu d'un rouge-violet ou d'un rouge-cerise. L'analyse chimique, d'après MM. Tardieu et Roussin, y a constaté la présence de l'acide prussique libre.

J'arrive à la question médico-légale proprement dite.

A quels signes peut-on reconnaître l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique? Laissant de côté les signes tirés des symptômes et des lésions, comme étant de la compétence exclusive du médecin, je vais m'occuper des signes tirés de l'analyse chimique.

Je n'ai point à revenir ici sur les caractères spécifiques de l'acide cyanhydrique donnés plus haut avec détails. Comme le poison dont il est ici question possède une volatilité très-grande, qu'il

se décompose assez promptement, surtout sous l'influence de la lumière et de l'air, il s'ensuit qu'on risque fort de ne pas retrouver dans les matières suspectes la totalité d'acide ingéré, au moins dans la plupart des cas. Cette quantité peut varier encore, selon le laps de temps écoulé depuis l'intoxication, la nature des matières alimentaires, le lieu où elles auront été placées, la forme sous laquelle le poison a été employé.

Par toutes ces raisons, si on ne peut procéder immédiatement à l'analyse, il importe de conserver les matières dans des vases parfaitement bouchés, à l'abri de la lumière et de l'air. Un bon moyen consiste encore à ajouter rapidement à ces matières une notable proportion d'alcool à 90° très-pur et un petit excès d'acide phosphorique sirupeux jusqu'à réaction nettement acide de la masse. (L'acide phosphorique ne possède pas sur l'acide cyanhydrique les propriétés altérantes déjà signalées pour les autres acides forts, sulfurique, chlorhydrique, etc.)

Après une digestion prolongée des matières suspectes, dans des vases parfaitement clos, on procède à leur distillation ménagée dans une cornue tubulée placée sur un bain de sable. Cette cornue communique par un tube recourbé, avec un flacon servant de récipient à trois tubulures et contenant une dissolution de nitrate d'argent environ au 30e. Il est bien entendu que l'extrémité du tube plonge de plusieurs centimètres dans la dissolution. Pour prévenir tout danger d'absorption, on a eu soin d'adapter à la cornue un tube en S contenant une faible dissolution de nitrate argentique. Le flacon récipient offre lui-même, adapté à la seconde tubulure, un tube droit, dit de *sûreté*, et à la troisième un tube de Liebig renfermant de la solution argentique pour arrêter les vapeurs d'acide qui pourraient s'échapper du flacon. Les choses étant dans cet état et bien disposées, on entretient dans la cornue une ébullition modérée et non interrompue jusqu'à ce que le précipité formé dans le flacon n'augmente plus.

La précaution consistant à ajouter primitivement aux matières

une certaine quantité d'acide phosphorique sirupeux, dont j'ai précédemment fait mention, et que MM. Tardieu et Roussin indiquent dans leur *Nouveau Traité de toxicologie*, me paraît rendre inutile le fractionnement dans la distillation, si fortement conseillé par M. Gaultier de Claubry. Celui-ci insistait beaucoup dans ses leçons sur l'utilité de ce fractionnement, à cause de la possibilité de la présence des cyanures au sein des matières suspectes. Il faisait d'abord opérer une première distillation analogue à celle que j'ai décrite (moins l'addition d'acide phosphorique). Puis, tout dégagement ayant cessé, on laissait refroidir l'appareil, on recueillait le produit obtenu et on réintégrait ensuite les choses dans leur état primitif. On recommençait une nouvelle distillation des mêmes matières en leur ajoutant cette fois un peu d'acide acétique destiné à décomposer les cyanures, et on pouvait obtenir de la sorte une nouvelle dose d'acide cyanhydrique attribuable celle-ci non plus au toxique libre, mais au toxique combiné sous forme de cyanures. D'après l'auteur, cette méthode avait l'avantage, d'abord d'enlever la totalité (1) du poison, et, en second lieu, de décider sous quelle forme l'élément vénéneux existait dans les matières livrées à l'expert. Ce sont là deux raisons qui méritent, certes, d'être prises en considération : mais, d'une part, le premier but, celui d'entraîner la totalité du toxique, se trouve aussi rempli dans le mode indiqué par MM. Tardieu et Roussin; et, d'autre part, il faut l'avouer, la poursuite du second, à moins de quantités considérables de cyanures, est un peu chimérique. On sait, en effet, que les cyanures solubles, et surtout les cyanures alcalins, qui ont, de tous, le plus de chances de se rencontrer dans les matières dont il s'agit, sont extrêmement altérables, à moins

(1) Orfila pensait que, dans certains cas, la matière organique retient l'acide prussique avec une telle force qu'il lui est impossible de se dégager. Or, cette assertion n'a jamais été prouvée, et les toxicologistes modernes sont d'un avis contraire.

d'être excessivement récents. Ils manifestent l'odeur prussique, même à l'air humide, et aucun pharmacien n'ignore la très-rapide transformation du cyanure de potassium en carbonate de potasse, pour peu que le flacon dans lequel ce corps est renfermé ne soit pas très-exactement sec et bouché. Par conséquent, il y a de grandes chances pour que, même sans addition préalable d'acide, le cyanure soit transformé en acide cyanhydrique, et passe ainsi lors de la première distillation. Quoi qu'il en soit, c'est là un point délicat qui n'a pas encore trouvé de solution d'une manière bien satisfaisante. Cependant, si les matières étaient très-récentes et contenaient une notable quantité de cyanure de potassium, il me semble qu'on pourrait y décéler ce sel en les lavant avec grand soin à l'eau très-froide, filtrant les eaux de lavage et essayant la liqueur filtrée par une dissolution de proto et de sesquisels de fer mélangés. Pour peu qu'il y eût de cyanure alcalin indécomposé dans la liqueur, la teinte bleue caractéristique apparaîtrait, et un précipé de même couleur la suivrait de près; s'il n'y avait que de l'acide cyanhydrique, le liquide conserverait sa limpidité; car on sait que cet acide ne peut agir sur les sels de fer qu'à la condition d'avoir été préalablement saturé.

Je reviens à ma distillation dans la cornue.

L'opération achevée, on réunit les liqueurs du tube en S de la cornue et du tube de Liebig à celle contenue dans le flacon récipient; on laisse reposer, de manière à rassembler le dépôt au fond du vase; on décante le liquide clair surnageant, et on jette le précipité sur un petit filtre pour être commodément lavé et rassemblé. Obtenu dans les conditions que je viens de décrire, le précipité argentique est très-rarement formé en totalité par du cyanure d'argent et peut être mélangé, surtout de chlorure. Ce chlorure d'argent peut provenir lui-même de l'acide chlorhydrique dégagé des chlorures alcalins, très-répandus dans l'économie, sous l'influence de l'acide phosphorique ajouté en premier lieu. J'ai déjà dit que le cyanure d'argent était soluble dans l'acide azotique

bouillant, à l'inverse du chlorure. Il y aurait donc là un moyen de les séparer. Mais MM. Tardieu et Roussin dissuadent de l'employer, attendu que l'action très-exacte et très-rigoureuse, quand on opère sur les produits séparés, ne l'est plus autant quand on a affaire à un mélange des deux sels.

Voici l'un des traitements que ces deux savants toxicologistes instituent, dans ce cas, sur le précipité recueilli :

On introduit ce précipité dans un petit ballon de verre; on y verse une petite quantité d'eau distillée acidulée par l'acide chlorhydrique; on projette ensuite dans le mélange quelques copeaux de fer pur : on laisse la réaction se faire environ une demi-heure, en ayant soin de maintenir le ballon à une basse température. On filtre ensuite la liqueur; on y ajoute une goutte ou deux de solution de perchlorure de fer, puis, immédiatement après, un petit excès de potasse caustique. Il se produit un précipité plus ou moins abondant, formé par un mélange d'oxyde de fer et de bleu de Prusse; l'addition d'un petit excès d'acide chlorhydrique, redissout les oxydes de fer, et met à nu, avec sa couleur caractéristique, le bleu de Prusse, correspondant au cyanogène, mis en liberté. Ce mode d'essai avait été donné autrefois par M. Henry; mais MM. Tardieu et Roussin l'ont singulièrement perfectionné, et en ont rendu l'exécution plus facile, l'indication plus délicate.

Un autre moyen consisterait à chauffer dans un tube une petite quantité du précipité de cyanure d'argent, avec la moitié de son poids de soufre lavé. On le transforme ainsi en sulfo-cyanure d'argent, sel qui, traité à chaud par une dissolution de sel marin, puis filtré, donne une liqueur contenant du sulfo-cyanure de sodium, lequel colore en rouge intense les persels de fer. Mais, comme cette couleur rouge est susceptible d'apparaître pour d'autres poisons que les composés cyaniques, on ne devra jamais instituer cette seule réaction, et baser sur le résultat une décision définitive.

Enfin, un excellent procédé est celui de MM. Henry et Hum-

bert, que j'ai déjà cité du reste, et dont le résultat est la transformation du cyanure d'argent en iodure de cyanogène. Comme l'iodure de cyanogène a des propriétés très-caractéristiques, et ne peut guère être confondu avec aucun autre corps, on acquerra par son obtention une certitude à peu près absolue touchant l'existence du toxique. Ce procédé est susceptible d'ailleurs de déceler des quantités vraiment infinitésimales de poison, telles qu'un quart de milligramme.

Enfin, dernier avantage, le cyanure d'argent peut être mêlé même à une très-forte quantité de chlorure d'argent, à 99 centièmes, par exemple, et l'action se manifeste avec autant de netteté que si le cyanure était seul.

Toutes les fois qu'il aura pu obtenir un précipité un peu considérable, par la distillation ci-dessus décrite, l'expert devra fractionner son précipité et multiplier ses expériences.

Pour achever cette esquisse de l'histoire toxicologique de l'acide prussique, il ne me reste plus qu'à répondre à cette question : L'acide prussique extrait d'un cadavre peut-il provenir d'une autre source que l'empoisonnement?

Il est positif que certaines matières organiques oxydées par l'acide azotique, donnent naissance à des composés cyaniques : exemple, l'alcool. Ainsi, on sait très-bien que l'alcool, résidu de la fabrication du fulminate de mercure (ce corps est obtenu très-en grand par la réaction de l'acide azotique et de l'azotate de mercure sur l'alcool), est riche en composés cyaniques, si bien que les plus grands dangers seraient à redouter dans l'emploi de cet alcool, s'il n'était pas spécialement affecté à la fabrication de nouvelles quantités de fulminate.

Un grand nombre de toxicologistes tels que MM. Orfila, Gaultier de Claubry, Galtier, etc., opinent pour la possibilité d'une production spontanée d'acide prussique au sein des matières organiques en putréfaction, ou traitées par l'acide azotique. Itard prétend avoir constaté une odeur cyanique très-forte dans les matières

fécales de deux sujets, atteints l'un d'entérite, l'autre d'hépatite. Tartra dit avoir rencontré la même odeur dans le tube intestinal d'une personne empoisonnée par l'acide azotique, etc., etc. Or, MM. Tardieu et Roussin nient formellement cette production spontanée d'acide cyanhydrique. Voici leurs propres paroles :

« Il importe de réfuter d'un mot une hypothèse toute gratuite, d'après laquelle l'acide prussique pourrait se former spontanément dans le corps de l'homme sain ou malade. Cela est absolument inexact. Il n'est nullement démontré non plus que cet acide se produise dans la décomposition des cadavres. On peut donc affirmer en toute certitude que, si dans un cas de mort subite ou très-rapide, l'analyse chimique démontrait dans les organes la présence de l'acide cyanhydrique, celui-ci ne pourrait y avoir été introduit que par un empoisonnement accidentel, volontaire ou criminel. »

Cyanure de potassium.

Ferrocyanure de potassium pulvérisé..... q. v.

Introduisez-le dans un creuset étroit de fonte que vous couvrirez de son couvercle; chauffez graduellement dans un fourneau à révorbère jusqu'à fusion, et qu'il ne se dégage plus de bulles : filtrez la matière fluide sur un tissu de fer, en recevant le produit dans un autre creuset chauffé, et laissez refroidir; enlevez la couche blanche supérieure de cyanure de potassium pur, sorte d'émail blanc à structure cristalline. Renfermez-le dans des flacons bien bouchés et en fragments un peu gros. La couche inférieure constitue le cyanure de potassium charbonneux. (Codex.)

La réussite de l'opération par ce procédé est difficile. La conduite du feu exige une très-grande habitude et une certaine habileté. Le prussiate doit avoir été préalablement privé de toute son eau de cristallisation. Anciennement, au lieu de passer le produit à tra-

vers un tissu de fer, on épuisait la masse refroidie et pulvérisée par l'alcool bouillant à 85°, qui dissolvait le cyanure et laissait un résidu noir formé de charbon et de carbure de fer. La solution alcoolique, d'abord distillée pour ne point laisser perdre la plus grande partie de l'alcool, puis évaporée complétement dans une capsule, laissait du cyanure de potassium sous forme d'une masse blanche cristalline. — Les principales critiques dont est susceptible l'emploi du ferrocyanure de potassium seul, et sur lesquelles je ne peux m'étendre ici, sont résumées dans le *Traité de pharmacie* de Soubeiran, t. II, p. 304.

Un procédé plus économique, et à l'aide duquel on prépare le cyanure de potassium destiné à la photographie, consiste à chauffer au rouge, dans un creuset de fonte, un mélange de 8 parties de ferrocyanure desséché, et de 3 ou 5 parties de carbonate de potasse sec.

L'acide carbonique de ce dernier sel se dégage, et sa potasse, fixant du cyanogène, donne naissance à du cyanure de potassium et du cyanate de potasse. Le fer se dépose au fond. Lorsque la masse est en fusion tranquille, on en décante avec précaution la partie liquide qui se prend par le refroidissement en une masse blanche.

Le rendement est augmenté, dans ce dernier procédé, de toute la quantité de cyanure correspondant à la potasse fournie par le carbonate de cette base. Mais le produit n'est jamais pur, et contient des quantités plus ou moins fortes de cyanate de potasse. Pour ce motif, il ne doit jamais être employé aux usages de la pharmacie.

Le troisième procédé que je citerai, et le meilleur au dire de presque tous les auteurs, est dû à M. Wiggers. Il est en même temps fort simple et consiste à recevoir dans une solution alcoolique de potasse (potasse à l'alcool 40 parties, et alcool à 95°, 100 parties) l'acide prussique gazeux se dégageant d'un appareil de Gea-Pessina. M. Soubeiran l'a perfectionné en plaçant du chlorure de cal-

cium desséché dans le tube qui relie l'appareil au récipient. Ce sel arrête la vapeur d'eau accompagnant l'acide prussique, laquelle viendrait affaiblir l'alcool de la dissolution potassique, et augmenter sa propriété dissolvante pour le cyanure. Dès que l'opération est terminée, on jette sur un linge la bouillie de cyanure de potassium obtenue. On exprime et on fait sécher promptement dans une capsule sur le feu. On enferme aussitôt le cyanure dans un flacon hermétiquement bouché. Quant à l'alcool qui a passé à travers le linge, et qui contient du cyanure de potassium en dissolution, on l'évapore dans une cornue; mais le cyanure ainsi obtenu est moins pur que le premier, et doit être réservé à d'autres usages. Il est à remarquer que, dans le procédé de Wiggers, l'acide cyanhydrique étant en léger excès par rapport à la potasse, et la dissolution de celle-ci très-pure dans l'alcool, s'effectuant au moment même de l'opération, le cyanure de potassium qu'on en retire ne contient pas de carbonate, au moins quand il est récent. Celui du Codex au contraire est constamment mêlé d'un peu de carbonate.

Enfin, on trouve souvent dans le commerce un cyanure de potassium, obtenu par la décomposition à chaud en présence de la potasse des matières animales telles que cornes, sang, vieux cuirs, etc. Or ce cyanure est extrêmement impur. Très-alcalin, il contient en outre une quantité fort considérable de carbonate. C'est au point que d'après Orfila 1 gramme de ce dernier cyanure de potassium, donne seulement 6 centigrammes de cyanure d'argent, tandis que la même quantité de celui de Wiggers fournit 1 gr. 07 de sel argentique.

Le cyanure de potassium cristallise en cubes, mais se présente le plus habituellement sous forme de plaques blanches, solides, déliquescentes, très-solubles dans l'eau, d'une faible odeur d'acide cyanhydrique, et d'une saveur caustique extrêmement désagréable. Il fond à une température peu élevée. L'alcool absolu le dissout à peine; l'alcool ordinaire aisément. Ses réactions chi-

miques sont les mêmes que celles de l'acide prussique libre, modifiées pourtant en quelques points que je vais signaler.

La solution aqueuse possède une réaction alcaline, et s'altère promptement. Au contact de l'air, les principaux résultats de la décomposition sont de l'acide prussique et du carbonate de potasse. A l'abri de l'air le liquide dégage de l'ammoniaque et retient en dissolution du formiate de potasse; ceci se conçoit très-bien d'après l'action chimique déjà indiquée de l'acide prussique sur l'eau.

La décomposition est plus rapide lorsqu'on fait bouillir la dissolution.

Le cyanure de potassium possède une grande tendance à s'oxyder et à se transformer en cyanate. Il réduit un grand nombre d'oxydes et de sels oxygénés lorsqu'on le chauffe avec eux. On l'emploie avec avantage pour les essais au chalumeau, comme agent de réduction. Fondu avec du soufre, il se convertit en sulfocyanure.

La solution de cyanure de potassium donne avec celle de nitrate d'argent un précipité de cyanure d'argent soluble dans un excès du cyanure alcalin. Elle donne directement du bleu de prusse quand on lui ajoute un mélange de protosel et de sesquisel de fer.

Elle dissout les cyanures de zinc, de cuivre, etc., pour former comme avec le cyanure d'argent des cyanures doubles solubles. Elle dissout même le zinc, le fer, le cuivre, avec dégagement d'hydrogène et formation de cyanures métalliques, qui se dissolvent dans l'excès de cyanure de potassium. Pour chaque équivalent de métal qui se dissout ainsi, un équivalent de potassium est transformé en potasse caustique.

Le cyanure de potassium absorbé par l'économie produit des effets non moins terribles que l'acide prussique lui-même. M. Galtier cite un cas de mort arrivée dans trois quarts d'heure après l'ingestion de 4 centigrammes de cyanure. Robiquet a tué un linot en trente secondes avec la centième partie d'un grain, ou 5 dix-mil-

ligrammes du même corps. MM. Tardieu et Roussin font mention d'un photographe qui faillit périr sous l'influence d'un petit morceau de ce sel, qu'il avait laissé s'introduire par mégarde, sous l'ongle d'un de ses doigts. Les personnes adonnées à l'art de la photographie sont d'ailleurs les plus sujettes aux accidents par le cyanure de potassium, à cause de la fâcheuse habitude qu'elles ont de se frotter avec, pour faire disparaître les tâches laissées sur les mains par le cyanure d'argent.

Ce sel n'a pas toujours des effets aussi redoutables que ceux que je viens de rapporter ; car il est très-rarement pur, surtout dans le commerce. J'ai cité plus haut des différences véritablement énormes au point de vue de sa pureté, selon la source qui l'avait fourni, et suivant aussi plusieurs circonstances extérieures. M. Malaguti pense que le cyanure de potassium agit aussi comme irritant local, ce qui tient très-probablement à ce que le sel est presque toujours alcalin.

Quoi qu'il en soit, l'identité d'action du cyanure de potassium et de l'acide prussique se conçoit très-bien, si l'on songe d'une part à la grande tendance du sel à se décomposer et à fournir de l'acide cyanhydrique (au contact de l'eau, il peut dégager plus du tiers de son poids d'acide anhydre), et d'autre part aux nombreux acides qu'il rencontre dès son entrée dans l'économie.

Cyanure de zinc.

Sulfate de zinc pur....... .	100	grammes.
Cyanure de potassium.......	100	—

Décomposez le solute de sulfate de zinc par celui de cyanure de potassium; lavez et séchez à l'étuve le précipité blanc et insoluble produit (Codex).

« Il est essentiel que le sulfate de zinc soit parfaitement exempt de sulfate de fer, sous peine d'obtenir un cyanure de zinc coloré en bleu plus ou moins foncé par du bleu de Prusse. Il importe égale-

ment que le cyanure de potassium employé ne provienne pas d'un ferro-cyanure contenant des sulfates. Dès lors le cyanure de potassium de Wiggers conviendrait très-bien. La source du sulfate peut être dans le sulfate de fer dont on se sert dans le commerce pour transformer en prussiate jaune le cyanure de potassium, obtenu lui-même par la calcination des matières organiques en présence de la potasse.

Or, quand on calcine un pareil prussiate pour en obtenir le cyanure de potassium, le charbon mis en liberté dans cette circonstance réduit le sulfate et le transforme en sulfure de potassium, qui suit et imprègne ensuite le cyanure de potassium. Ce cyanure mêlé de sulfure, en présence d'un sel soluble de zinc, donne naissance à un précipité mixte de cyanure et de sulfure de zinc : la couleur de ces deux derniers sels étant la même, c'est-à-dire blanche, l'impureté pourrait passer ainsi inaperçue.

Le double inconvénient que je viens de signaler n'est point à redouter, si on prépare le cyanure de zinc en faisant arriver de la vapeur prussique en excès, dans de l'hydrate d'oxyde de zinc délayé dans l'eau distillée.

Cyanure de mercure.

Bleu de Prusse	400	grammes.
Bioxyde de mercure.........	300	—
Eau distillée................	4,000	—

Réduisez en poudre fine le bleu de prusse et l'oxyde. Mêlez-les dans une capsule de porcelaine ; ajoutez 250 grammes d'eau distillée, et faites bouillir. Lorsque le produit présentera une teinte brune, faites bouillir le résidu avec le reste de l'eau ; filtrez, mêlez les deux liquides ; évaporez jusqu'à pellicule, et laissez cristalliser. Faites égoutter les cristaux sur un entonnoir, puis sécher à l'étuve sur des doubles de papier. Les eaux mères seront évapo-

rées, pour obtenir de nouveaux cristaux, qui sont de longs prismes quadrangulaires. (Codex.)

Dans cette réaction, le cyanogène de bleu de prusse prend la place de l'oxygène du bioxyde mercurique pour donner naissance à du cyanure de mercure, tandis que cet oxygène s'unissant au fer donne lieu à des oxydes de ce métal, et ce sont ces oxydes qui conjointement avec l'alumine, que le bleu de prusse du commerce retient toujours à l'état de mélange, constituent le résidu de l'opération resté sur le filtre.

Il arrive assez souvent qu'on n'obtient pas du premier coup du cyanure de mercure pur par ce procédé. S'il est pur, on le reconnaît à ce qu'il est incolore, à ce que la dissolution l'est également, et à ce que les cristaux sont nets, à faces planes, et sans végétations en choux-fleurs. S'ils présentent ce dernier aspect, c'est signe que le cyanure est mélangé d'oxydo-cyanure, et je vais indiquer tout à l'heure le moyen de se débarrasser de ce dernier sel. Si la liqueur est colorée, c'est preuve qu'il y a un excès de fer : dans ce second cas, on fait digérer le produit avec de l'oxyde de mercure, pour achever de précipiter le fer; mais alors on forme une certaine quantité d'oxydo-cyanure de mercure, et on rentre dans le premier cas que je vais maintenant examiner. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, jusqu'à ce que celle-ci, bien agitée, conserve une légère odeur prussique; dès lors, on filtre, on évapore, et on fait cristalliser. Voici quel a été l'effet de l'hydrogène sulfuré : ce gaz réagissant sur le cyanure de mercure a donné naissance à du sulfure noir qui s'est déposé, et à de l'acide cyanhydrique, qui réagissant à son tour sur l'oxyde de mercure, forme du cyanure de mercure et de l'eau. Quand il n'y a plus d'oxyde de mercure dans la liqueur, l'acide prussique se dégage librement et manifeste aussitôt son odeur. On se hâte alors d'arrêter le courant d'hydrogène sulfuré, et il n'y a plus qu'à filtrer et à évaporer, comme je l'ai indiqué plus haut.

Un autre procédé, excellent, dû à Winckler consiste à projeter

dans une solution aqueuse et étendue d'acide prussique, de l'oxyde rouge de mercure en poudre fine, jusqu'à ce que l'acide n'exhale plus qu'une faible odeur, et à évaporer la solution. Il est essentiel de ne point neutraliser entièrement l'acide prussique sous peine d'obtenir un produit mélangé d'oxydo-cyanure.

Enfin, d'après un troisième procédé, on fait bouillir ensemble pendant un quart d'heure 1 partie de ferro-cyanure de potassium, 2 parties de sulfate mercurique avec 8 à 10 parties d'eau, et on filtre. Le cyanure cristallise dans la liqueur filtrée. Comme il peut avoir entraîné avec lui un peu de cyanure de fer, et du sulfate de potasse, si on le veut très-pur, on le reprend par de l'alcool, à 90° bouillant, qui ne dissout que le cyanure de mercure.

Ce sel se présente sous l'aspect de petits prismes à base carrée, transparents, incolores, anhydres et inaltérables à la lumière, d'une saveur métallique et nauséabonde, solubles à froid dans 8 parties d'eau, peu solubles dans l'alcool absolu, beaucoup plus dans l'alcool ordinaire qui à + 15° en dissout 1/10 de son poids et trois fois plus à l'ébullition.

La solution de cyanure de mercure dissout l'oxyde de mercure. Il se forme, dans ce cas, un oxydo-cyanure HgCy,HGO plus soluble dans l'eau que le cyanure simple, et cristallisable en écailles incolores.

Le cyanure de mercure témoigne par ses réactions exceptionnelles de la grande affinité de ses éléments l'un pour l'autre, mercure et cyanogène. Ainsi l'oxyde de mercure décompose le cyanure de potassium pour donner naissance à du cyanure de mercure, lequel tient pour ainsi dire latentes la plupart des propriétés des sels mercuriels et des cyanures. Le cyanure de mercure, en effet, à l'inverse des autres sels solubles de mercure, ne précipite ni par la potasse, ni par l'ammoniaque, ni par l'iodure de potassium, ni par le nitrate d'argent. Quand je dis qu'il ne précipite pas par ces deux derniers sels, je veux dire qu'il n'est pas décomposé. Car il donne avec l'iodure de potassium un précipité nacré ayant pour

formule 2CyHg,IK. Il se combine de même avec le nitrate d'argent. Mais c'est surtout avec les chlorures, bromures, iodures et cyanures métalliques qu'il forme un grand nombre de composés doubles. Le cyanure de mercure, à l'inverse des autres cyanures solubles, ne donne rien par un mélange de protosel et de sesquisel de fer.

Pourtant l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins donnent immédiatement un précipité noir de sulfure de mercure.

Le cyanure de mercure est employé en médecine; on l'a préféré au sublimé corrosif, comme plus soluble et moins facilement décomposable, ce qui permet de l'associer sans inconvénients aux parties extractives des plantes. C'est un sel très-vénéneux.

MM. Tardieu et Roussin donnent pour reconnaître sa nature cyanique un procédé basé sur l'obtention du bleu de Prusse, et tout à fait identique à celui que j'ai décrit pour reconnaître le cyanure d'argent. (Voir plus haut.)

Cyanure ferrosoferrique.

Solution officinale de perchlorure de fer...	q. v.
Ferrocyanure de potassium.............	q. s.

Diluez le perchlorure dans trois ou quatre volumes d'eau ; d'autre part, faites dissoudre le ferrocyanure de potassium ; filtrez ; versez peu à peu ce soluté dans celui de fer jusqu'à cessation de précipité ; laissez déposer, décantez et remuez de temps en temps le dépôt, jusqu'à ce qu'il ait acquis une teinte bleue très-intense ; alors, lavez-le à l'eau, mettez-le à égoutter sur une toile et divisez-le en petits pains, pour en achever la dessiccation. (Codex.)

Dans l'industrie, on obtient ce produit en fondant les matières animales avec du carbonate de potasse, et traitant le produit avec de l'alun, du sulfate de fer et le contact de l'air. Ce corps se présente en fragments d'une belle couleur bleue, à reflets cuivrés. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides faibles. L'acide

oxalique le dissout, et cette solution est employée comme encre bleue. Les acides minéraux concentrés le détruisent; la potasse le décompose avec formation de peroxyde de fer hydraté et de ferrocyanure de potassium. Enfin, calciné au contact de l'air, le bleu de Prusse laisse un résidu de peroxyde de fer. Nous avons déjà vu que, délayé dans l'eau et bouilli avec de l'oxyde mercurique, il donne naissance à du cyanure de mercure, tandis qu'il se sépare de l'oxyde ferrosoferrique.

Le bleu de Prusse fut découvert, dès 1704, par deux chimistes de Berlin, Diesbach et Dippel. Mais sa véritable constitution resta longtemps inconnue. Ce corps est un ferrocyanure. Voici brièvement en quoi consiste un ferrocyanure :

Nous avons déjà vu, à propos des cyanures de potassium, de mercure, que les cyanures peuvent se combiner entre eux et même que ces sortes de combinaisons sont très-fréquentes : l'un des cyanures faisant les fonctions d'acide, l'autre les fonctions de base. Ainsi, on connaît des cyano-argentates, des cyanohydrargirates, etc., etc. Pareillement, il existe des cyanoferrates. Mais ces derniers se distinguent tout de suite des précédents par un ensemble de caractères soit positifs, soit négatifs, qui en font réellement un groupe à part.

Les réactifs n'accusent pas chez les cyano-ferrates la présence du fer; ce métal n'est en effet précipité, ni par les alcalis à l'état d'oxyde, ni par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure, ni par la noix de galle à l'état de tannate. Donc la combinaison du cyanogène avec le fer paraît être plus intime qu'avec l'autre métal; car ce dernier peut être échangé par double décomposition, tandis qu'il n'en est pas de même du fer. Ainsi, quand on traite par l'hydrogène sulfuré le cyanoferrate de plomb, il y a formation de sulfure de plomb et de cyanure d'hydrogène ou acide prussique, lequel constitue avec le cyanure de fer resté intact du cyano-ferrate d'hydrogène, ou acide ferrocyanhydrique. Ce cyanoferrate d'hydrogène lui-même, agissant sur un oxyde métallique, peut

échanger son hydrogène contre une quantité équivalente de métal, et constituer ainsi un nouveau cyanoferrate, tandis que l'hydrogène mis en liberté formera de l'eau avec l'oxygène concourant primitivement à l'existence de l'oxyde.

Il résulte clairement de ce qui précède que, dans les cyano-ferrates, le fer n'est point associé avec le cyanogène, d'après les mêmes lois qui régissent son association aux éléments d'un acide, au chlore, au brome. En revanche, ce composé de cyanogène et de fer agit vis-à vis des autres éléments qui lui sont unis, tels que hydrogène, potassium, etc., etc., exactement de la même manière que ce chlore, ce brome dont je parlais; en un mot, il se comporte comme un vrai radical, et, effectivement, on a admis, sans jamais l'avoir isolé, l'existence de ce radical, le ferrocyanogène.

Les ferrocyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau : presque tous les autres sont insolubles. Plusieurs sont hydratés. Les ferrocyanures alcalins et terreux perdent leur eau par évaporation dans le vide ou à une douce chaleur; mais ceux d'entre les autres ferrocyanures qui contiennent de l'eau de cristallisation, ne l'abandonnent qu'à une température élevée, et alors le cyanogène et l'eau se décomposent mutuellement. Les acides forts décomposent les cyanoferrures; ils dégagent de l'acide cyanhydrique, et forment un nouveau sel; mais le cyanure de fer se sépare toujours indécomposé.

Je reviens au ferrocyanogène, et au ferrocyanure dont je m'occuperai spécialement ici, celui de fer. Pour plus de facilité et de clarté dans les formules un peu complexes que je dois produire à ce sujet, je demande la permission d'user de l'annotation propre à la théorie atomique.

« Le radical ferrocyanogène a pour formule $Fe.Cy^6Cy^6$ correspond à H^6, et par conséquent offre un puissance de combinaison réprésentée par 6. D'un autre côté, Fe est biatomique, puisqu'il se combine équivalent à équivalent à O, qui est lui-même biatomique, pour donner FeO. Donc, dans le radical $FeCy^6$, 2

atomicités étant déjà satisfaites par Fe, il n'en reste que 4 de libres. En d'autres termes, le radical ferrocyanogène est tétratomique. »

Les faits suivants confirment cette assertion. Le ferrocyanogène peut s'unir à 4 atomes de potassium pour donner le ferrocyanure du même nom, dont la formule est $FeCy^6K^4 + 3\,(H^2O)$. (L'eau, je l'ai déjà dit, peut être expulsée par la chaleur.) Ce ferrocyanure de potassium lui-même, chauffé avec de l'acide sulfurique faible, dégage de l'acide prussique, tandis qu'il reste une masse d'un bleu clair, appelée ferrocyanure, ferroso-potassique, laquelle en réalité n'est que du ferrocyanure de potassium dans lequel K^2 ont été remplacés par Fe. Ce corps, en effet, possède la formule suivante $FeCy^6,FeK^2$. Si je ne me trompe, la réaction pourrait se représenter ainsi.

$$2(FeCy^6K^4) + 3(SO^4H^2) = FeCy^6FeK^2 + 3(SO^4K^2) + 6HCy.$$

Je dois ajouter que, si on chauffe le prussiate jaune avec le même acide concentré, il se dégage de l'oxyde de carbone pur, et il reste un résidu formé de sulfate de potasse, de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de fer.

Enfin, le ferrocyanogène, de même qu'il peut se saturer par 4 atomes de potassium, le peut aussi par 4 atomes d'hydrogène, et donne naissance par ce moyen à l'acide ferrocyanhydrique, dont j'ai déjà invoqué l'existence, pour légitimer l'admission de ce radical. Ainsi, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique privé d'air, à une solution récemment bouillie de ferrocyanure de potassium, et agitant le tout avec de l'éther, on obtient un précipité blanc formé par des écailles minces et brillantes d'acide ferrocyanhydrique. Il y a eu réellement ici un double échange entre les deux radicaux chlore et ferrocyanogène.

Eh bien, maintenant, versons du ferrocyanure de potassium

ou ce ferrocyanure d'hydrogène que nous venons d'obtenir dans une dissolution de perchlorure de fer. Une réaction identique à la précédente va se passer ici. Encore une fois, il y aura double échange entre les deux radicaux, chlore et ferrocyanogène, le chlore s'emparant du potassium ou de l'hydrogène, et le ferrocyanogène du fer primitivement uni à ce chlore. Or, ce ferrocyanure de fer n'est autre que le bleu de Prusse, et si on compare la composition du ferrocyanure ferrique à celle du chlorure ferrique, on voit qu'entre ces deux corps, il exite cette différence que, tandis que 6 atomes de chlore sont unis à 2 atomes de fer Fe^2Cl^6, 3 atomes de ferrocyanogène sont unis à 4 atomes de fer $2\ Fe^2(FeCy^6)^3$, particularité dont rendent bien compte la nature mono-atomique du chlore, et tétratomique du ferrocyanogène. Néanmoins, il y a quelque chose qui choque dans cette formule $2\ Fe^2\ (FeCy^6)^3$. Car, $2\ Fe^2$ ou Fe^4 correspondent à 8 de K. Or, nous avons dit que le ferrocyanogène était un radical tétratomique, ce serait donc, non point Fe^4 ou K^8 que nous devrions avoir, mais Fe^6 ou K^{12} puisque nous avons 3 de ferrocyanogène.

La manière la plus simple d'interpréter cette constitution, d'apparence anormale, est d'assimiler le bleu de Prusse à un sesquiferrocyanure, analogue à un sesquioxyde, à un sesquichlorure, etc.

Or, on admet que les oxydes, les chlorures supérieurs sont des combinaisons d'oxydes, de chlorures inférieurs avec de l'oxygène, du chlore. Ainsi, le sesquioxyde de fer Fe^2O^3 peut être considéré comme du protoxyde uni à de l'O. $Fe^2O^2 + O$. De même pour le sesquichlorure $Fe^2Cl^3 = Fe^2Cl^2 + Cl$. Le bleu de Prusse sera donc du ferrocyanure de fer, analogue au ferrocyanure de potassium, plus du ferrocyanogène. 2 atomes de protoferrocyanure de fer étant unis à 1 atome de ferrocyanogène,

$$2\ Fe^2\ (FeCy^6)^3 = 2\ Fe^2\ (FeCy^6)^2 + FeCy^6.$$

Le bleu de Prusse peut être obtenu soluble, et il est assez sou-

vent usité sous cette forme, principalement pour les injections cadavériques. On le prépare en versant un sel de peroxyde de fer dans une dissolution de ferrocyanure de potassium, et entretenant ce dernier sel en excès. Le précipité obtenu est soluble dans l'eau pure. Le bleu de Prusse, dans ce cas-ci, doit sa solubilité au prussiate de potasse qui l'accompagne.

Le bleu de Prusse n'est point vénéneux, pas plus que les ferrocyanures en général. Ainsi, tandis que le cyanure de potassium jouissait des propriétés les plus délétères, le ferrocyanure de même base a pu être employé comme fébrifuge, à la dose de 1, 2 grammes et plus. C'est là, ce me semble, un nouveau fait qui plaide en faveur de l'existence du ferrocyanogène.

Le bleu de Prusse en France n'est guère employé que par les arts et l'industrie; en Amérique et en Allemagne, il est usité comme médicament, et certains médecins le considèrent même comme plus héroïque que la quinine dans les fièvres intermittentes.

Quand on destine le bleu de Prusse à l'usage pharmaceutique, on purifie celui du commerce en le pulvérisant, et le laissant au contact d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu. L'acide dissout l'alumine étrangère au sel, ainsi que l'oxyde de fer qui est fréquemment en excès.

Vu et approuvé,

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.